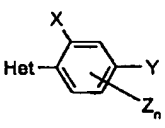
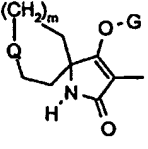
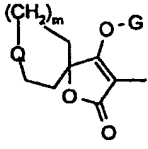
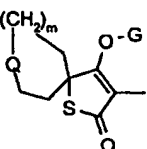




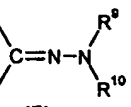
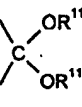


PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 209/54, 307/94, C07C 233/52, 69/614, A01N 43/12, 43/38</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/16748 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. April 1999 (08.04.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05809 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. September 1998 (12.09.98) (30) Prioritätsdaten: 197 42 492.9 26. September 1997 (26.09.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 23, D-40789 Monheim (DE). BRETSCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Talstrasse 29b, D-53797 Lohmar (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, D-42799 Leichlingen (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markweg 85, D-56566 Neuwied (DE). DOLLINGER, Markus [DE/US]; 13210 Knox, Overland Park, KS 66213 (US). TURBERG, Andreas [DE/DE]; Sinterstrasse 86, D-42781 Haan (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: UTILIZING SPIROCYCLIC PHENYL KETO-ENOLS AS PESTICIDES AND HERBICIDES</p>		
<p>(54) Bezeichnung: SPIROCYCLISCHE PHENYLKETOENOLE ALS PESTIZIDE UND HERBIZIDE</p>		
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>(I)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(1)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(2)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(3)</p> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>(A)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(B)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(C)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(D)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(E)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(F)</p> </div> </div> </div>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to novel spirocyclic phenyl keto-enols of general formula (I) in which Het represents one of the groups (1), (2) or (3), Q represents (A); (B); (C); (D); (E) or (F), and X, Y, Z, m, n, R⁶, R⁹, R¹⁰, R¹¹ have meanings given in the description. The invention also relates to further methods and intermediate products for the production of said spirocyclic phenyl keto-enols and the utilization thereof as pesticides and herbicides.</p>		

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue spirocyclische Phenylketoenole der Formel (I), in welcher Het für eine der Gruppen (1), (2) oder (3) steht, worin Q für (A); (B); (C); (D); (E) oder (F) steht, und X, Y, Z, m, n, R⁶, R⁹, R¹⁰ und R¹¹ die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

SPIROCYCLISCHE PHENYLKETOENOLE ALS PESTIZIDE UND HERBIZIDE

Die Erfindung betrifft neue spirocyclische Phenylketoenole, mehrere Verfahren und
5 Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

Es ist bereits bekannt geworden, daß bestimmte phenylsubstituierte cyclische Keto-
enole als Insektizide, Akarizide bzw. Herbizide wirksam sind, beispielsweise 1H-Aryl-
10 pyrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, DE-44 40 594, WO 94/01 997, WO 95/01 358, WO 95/26 954, WO 95/20 572, EP-A-0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535 und WO 97/02 243).

15 Es ist ferner bekannt, daß bestimmte substituierte Δ^3 -Dihydrofuran-2-on-Derivate herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-A-4 014 420). Die Synthese der als Ausgangsverbindungen verwendeten Tetronsäurederivate (wie z.B. 3-(2-Methyl-phenyl)-4-hydroxy-5-(4-fluorphenyl)- Δ^3 -dihydrofuranon-(2)) ist ebenfalls in DE-A-4 014 420 beschrieben. Ähnlich strukturierte Verbindungen ohne Angabe einer insektiziden
20 und/oder akariziden Wirksamkeit sind aus der Publikation Campbell et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76 bekannt. Weiterhin sind 3-Aryl- Δ^3 -dihydrofuranon-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften aus EP-A-528 156, EP-A 0 647 637, WO 95/26345, WO 96/20 196, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243 und WO 97/36 868 bekannt.

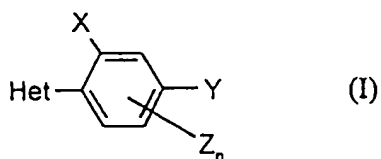
25

Die Wirksamkeit und Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer ganz zufriedenstellend. Weiterhin ist die Pflanzenverträglichkeit dieser Verbindungen nicht immer ausreichend.

30

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)

- 2 -



gefunden,

in welcher

5

X für Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy oder Benzylthio steht,

10

Y für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano steht,

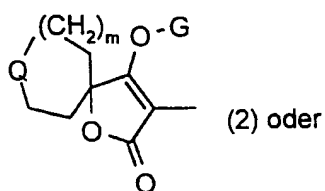
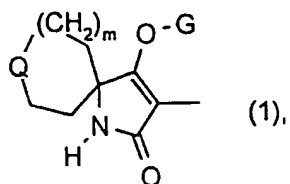
15

Z für Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano steht,

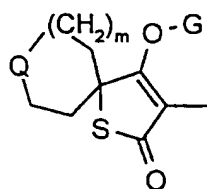
n für 0, 1, 2 oder 3 steht,

20

Het für eine der Gruppen



- 3 -

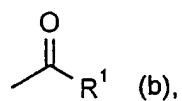


(3) steht,

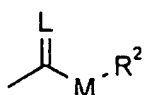
worin

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

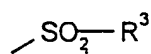
5



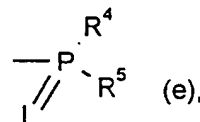
(b),



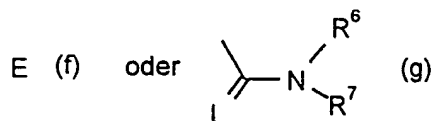
(c),



(d),



(e),



(g)

steht,

10

worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen sein kann oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

20

- 4 -

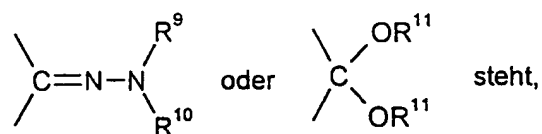
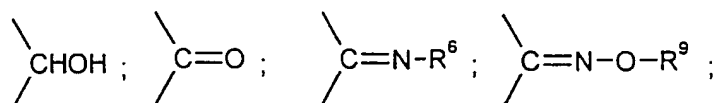
R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

5 R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

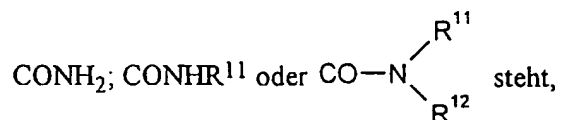
10 R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden Ring stehen,

15

Q für



20 R^9 für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder Hetaryl oder für $\text{CO-R}^{1'}$; $\text{CO}_2\text{-R}^{2'}$; $\text{SO}_2\text{-R}^{1'}$;



R^{10} für Wasserstoff oder Alkyl steht,

25

- 5 -

R^{11} für Alkyl oder Alkenyl steht,

R^{12} für Alkyl oder Alkenyl steht,

5 m für 0, 1 oder 2 steht,

$R^{1'}$ unabhängig von R^1 für die oben angegebenen Bedeutungen von R^1 steht und

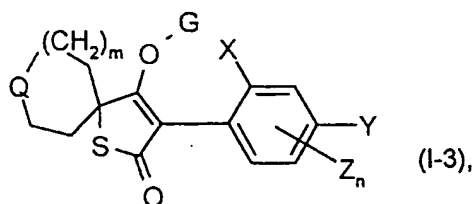
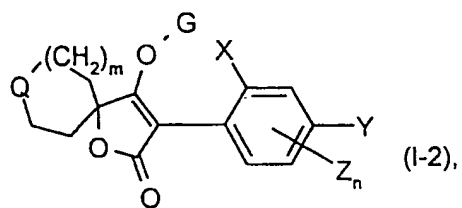
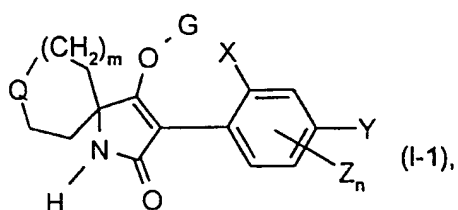
10 $R^{2'}$ unabhängig von R^2 für die oben angegebenen Bedeutungen von R^2 steht.

Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in
15 unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen
20 Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

Unter Einbeziehung der Bedeutungen (1) bis (3) der Gruppe Het ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1) bis (I-3):

25

- 6 -



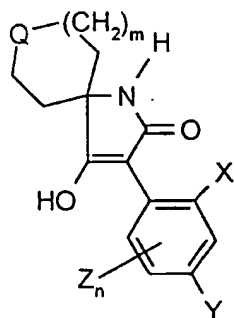
worin

5 Q, G, X, Y, Z, n und m die oben angegebenen Bedeutungen haben.

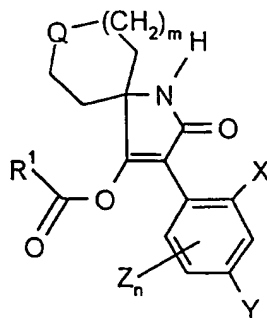
Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1-a) bis (I-1-g), wenn Het für die Gruppe (1) steht,

10

(I-1-a):

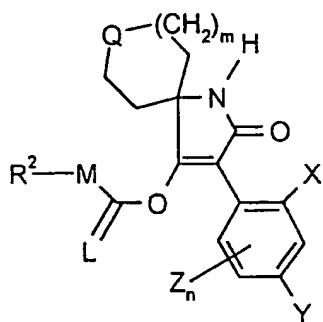


(I-1-b):

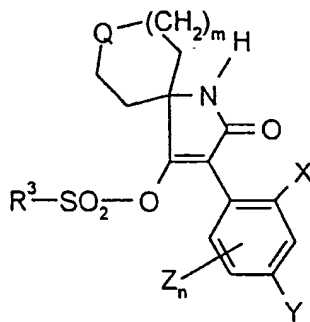


- 7 -

(I-1-c):

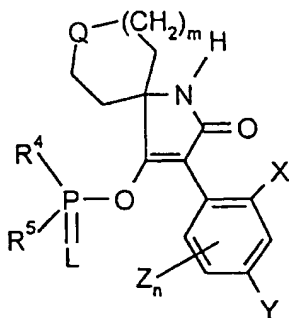


(I-1-d):

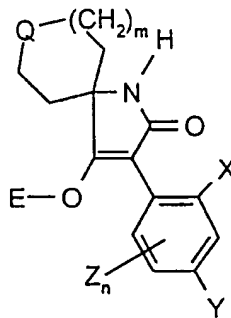


5

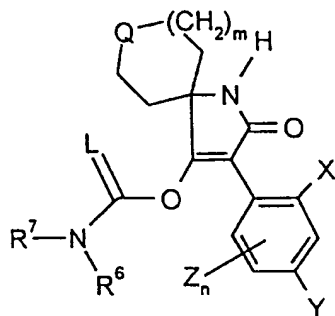
(I-1-e):



(I-1-f):



(I-1-g):



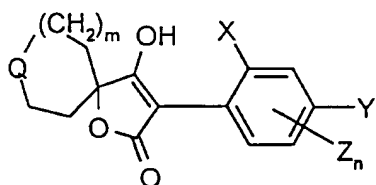
10

worin

E, L, M, Q, X, Y, Z, n, m, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

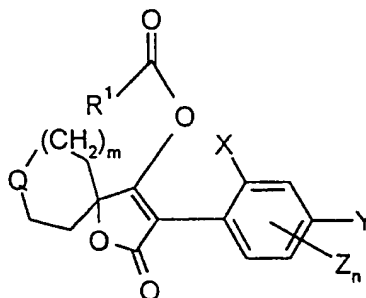
5 Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-2-a) bis (I-2-g), wenn Het für die Gruppe (2) steht,

(I-2-a):

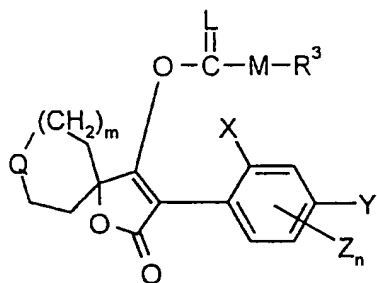


10

(I-2-b):

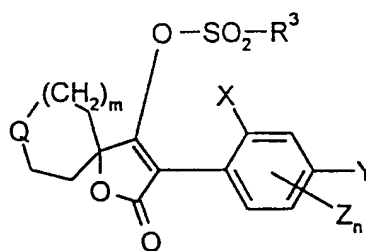


(I-2-c):



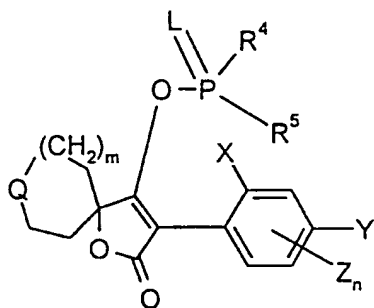
15

(I-2-d):

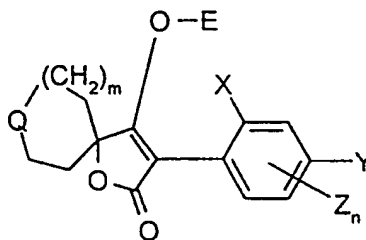


- 9 -

(I-2-e):

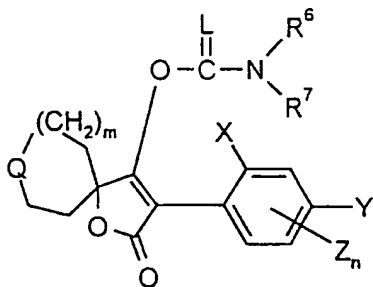


(I-2-f):



5

(I-2-g):



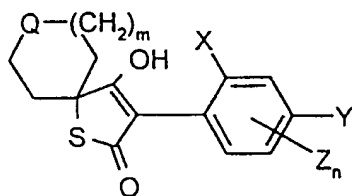
worin

- 10 E, L, M, Q, X, Y, Z, n, m, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

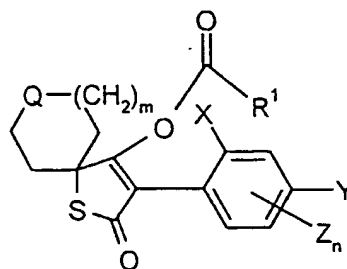
Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-3-a) bis (I-3-g),
 15 wenn Het für die Gruppe (3) steht,

- 10 -

(I-3-a):

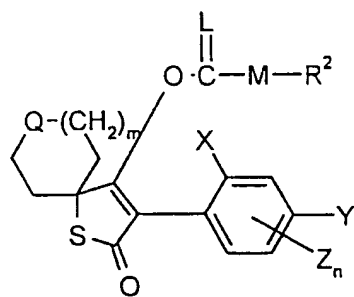


(I-3-b):

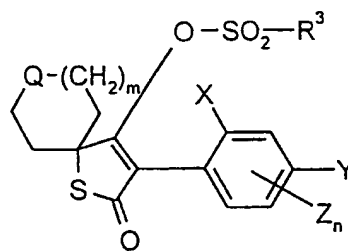


5

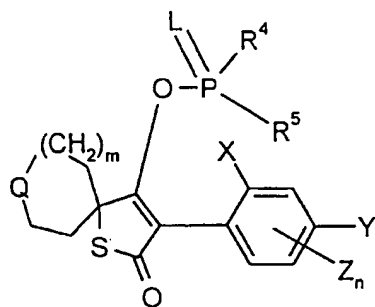
(I-3-c):



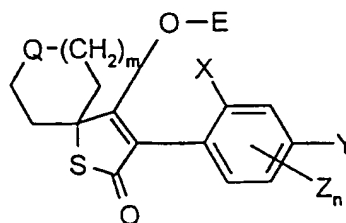
(I-3-d):



(I-3-e):

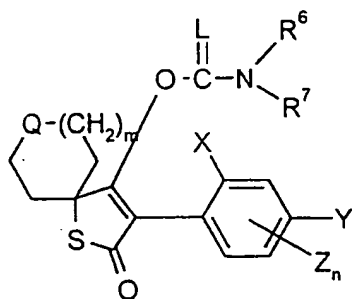


(I-3-f):



10

(I-3-g):



worin

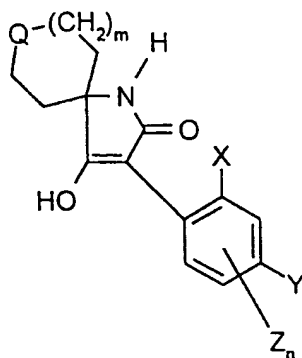
5

E, L, M, Q, X, Y, Z, n, m, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

10

(A) Man erhält substituierte 3-Phenylpyrrolidin-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (I-1-a)



(I-1-a)

15

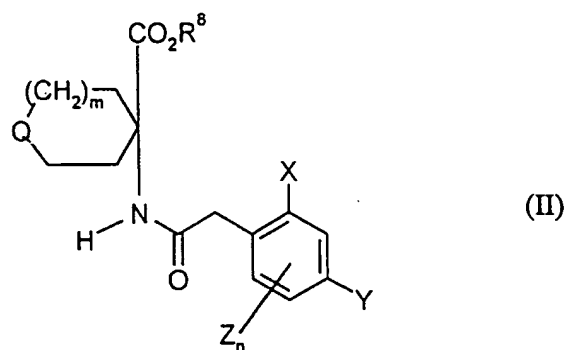
in welcher

Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

wenn man

N-Acylaminosäureester der Formel (II)



5

in welcher

Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

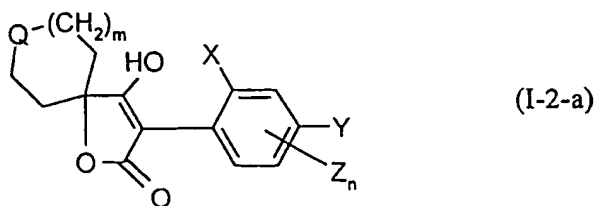
und

R⁸ für Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl) steht,

15

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

(B) Außerdem wurde gefunden, daß man substituierte 3-Phenyl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrofuranon-Derivate der Formel (I-2-a)



20

in welcher

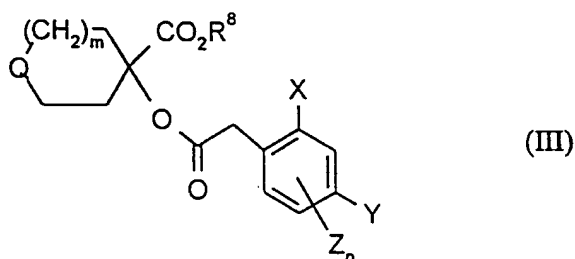
- 13 -

Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

5

Carbonsäureester der Formel (III)



in welcher

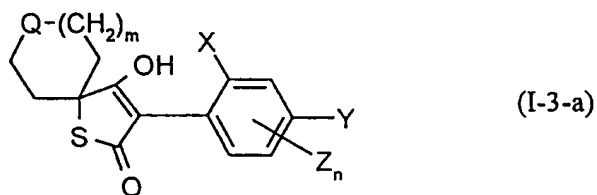
10

Q, X, Y, Z, m, n und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

15

(C) Weiterhin wurde gefunden, daß man substituierte 3-Phenyl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophenon-Derivate der Formel (I-3-a)



20

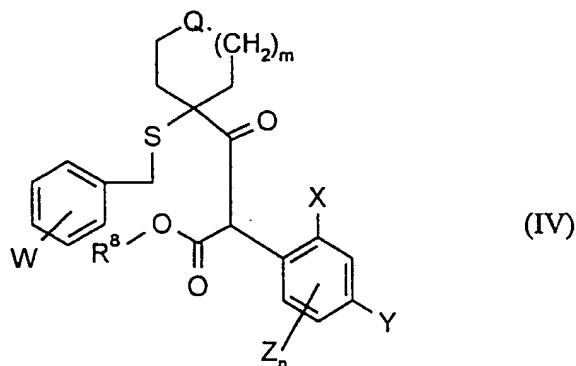
in welcher

Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 14 -

erhält, wenn man

β -Ketocarbonsäureester der Formel (IV)



5

in welcher

Q, X, Y, Z, m, n und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

10

W für Wasserstoff, Halogen, Alkyl (bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl) oder Alkoxy (bevorzugt C_1 - C_8 -Alkoxy) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert.

15

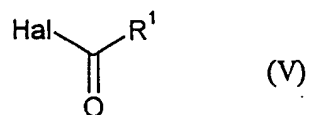
Außerdem wurde gefunden, daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-1-b) bis (I-3-b), in welchen

(D) Q, X, Y, Z, m, n und R^1 die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), in welchen Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

α) mit Säurechloriden der Formel (V)

25

- 15 -



in welcher

5

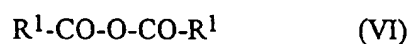
R^1 die oben angegebenen Bedeutungen hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

10

oder

β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (VI)



15

in welcher

R^1 die oben angegebenen Bedeutungen hat,

20

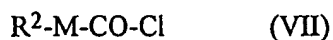
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt;

(E) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-3-c), in welchen Q, R^2 , M, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), in welchen Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

25

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioleestern der Formel (VII)

30



in welcher

5

R^2 und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

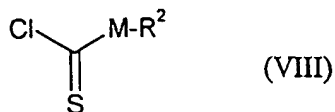
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt;

10

- (F) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-3-c), in welchen Q, R^2 , M, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), in welchen Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

15

mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VIII)



20

in welcher

M und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

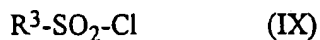
- (G) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-3-d), in welchen Q, R^3 , X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

30

- 17 -

erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), in welchen Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

5 mit Sulfonsäurechloriden der Formel (IX)



in welcher

10

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,

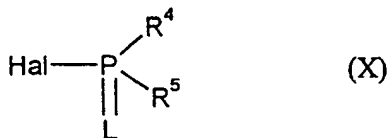
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

15

(H) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-3-e), in welchen Q, L, R^4 , R^5 , X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), in welchen Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen

20

mit Phosphorverbindungen der Formel (X)



25

in welcher

L, R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

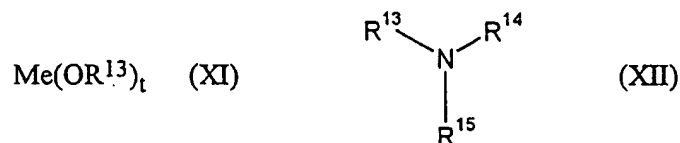
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

5

- (I) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-3-f), in welchen Q, E, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), in welchen Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

10

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XI) oder (XII)



15

in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),

20

t für 1 oder 2 und

R^{13} , R^{14} , R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl, (bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl) stehen,

25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

- (J) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-3-g), in welchen Q, L, R^6 , R^7 , X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis

30

(I-3-a), in welchen Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XIII)

5



in welcher

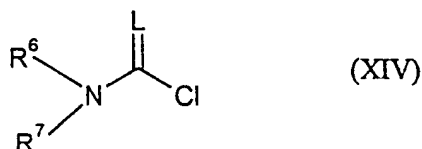
10

R^6 und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt oder

15

β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIV)



20

in welcher

L, R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umgesetzt.

25

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I-1-a), (I-2-a) und (I-3-a) sind somit wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung der erfindungsgemäßen Ver-

bindungen der Formeln (I-1), (I-2) und (I-3), in welchen G jeweils für eine der Gruppen b), c), d), e), f) oder g) steht.

5 Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide und Akarizide und als Herbizide aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend
10 erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

X steht bevorzugt für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano
15 oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituier-tes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy oder Benzylthio.

20 Y steht bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano.

25

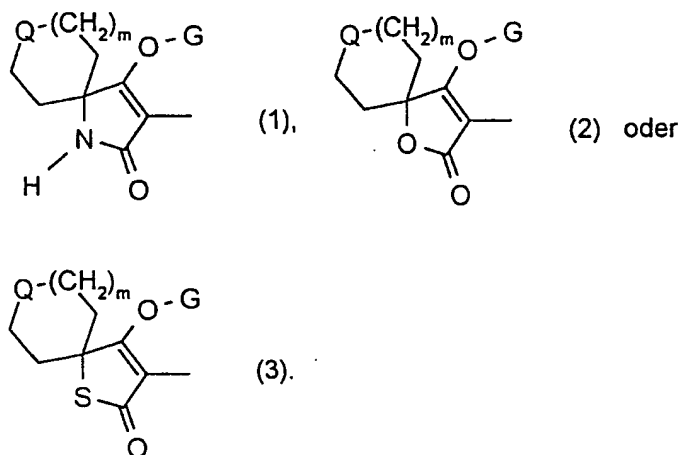
Z steht bevorzugt für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, Nitro
oder Cyano.

30

- 21 -

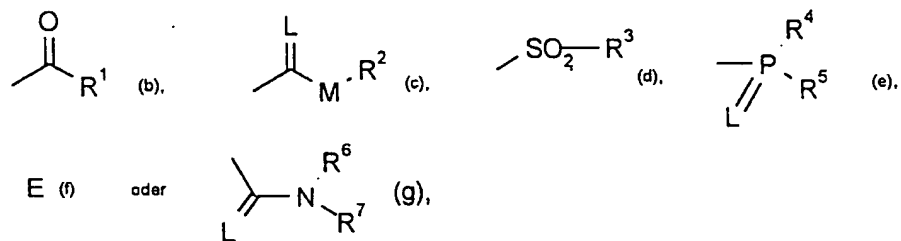
n steht bevorzugt für 0, 1, 2 oder 3.

Het steht bevorzugt für eine der Gruppen



5

G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



10

worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

15 L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

- 5 R¹ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder mehrere (insbesondere höchstens zwei) nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,
- 10 für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,
- 15 für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl,
- 20 für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl (beispielsweise Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,
- 25 für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder
- 30 für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl (beispielsweise Pyridyloxy-C₁-C₆-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₆-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₆-alkyl).
- R² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

5 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

10 R³ steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

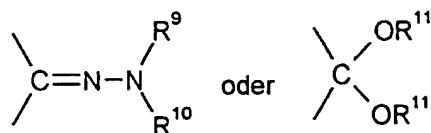
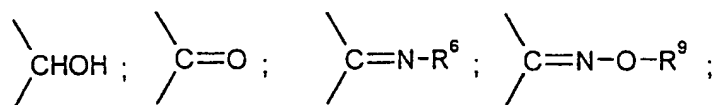
15 R⁴ und R⁵ stehen bevorzugt unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkyl-amino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

20

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für
25 gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen C₃-C₆-Alkylrest, in welchem gegebenenfalls eine dem Stickstoffatom nicht direkt benachbarte Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

30

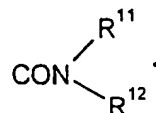
Q steht bevorzugt für



5

R⁹ steht bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Benzyl oder Hetaryl (beispielsweise Pyridyl, Pyrimidyl oder Thiazolyl), oder für CO-R^{1'}, CO₂R^{2'}, SO₂R^{1'}, CONH₂, CONHR¹¹ oder

10



15 R¹⁰ steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl.

R¹¹ und R¹² sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₆-Alkenyl.

20 m steht bevorzugt für 0 oder 1.

R^{1'} steht unabhängig von R¹ bevorzugt für die oben für R¹ als bevorzugt genannten Bedeutungen.

R^{2'} steht unabhängig von R² bevorzugt für die oben für R² als bevorzugt genannten Bedeutungen.

5 X steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano.

Y steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano.

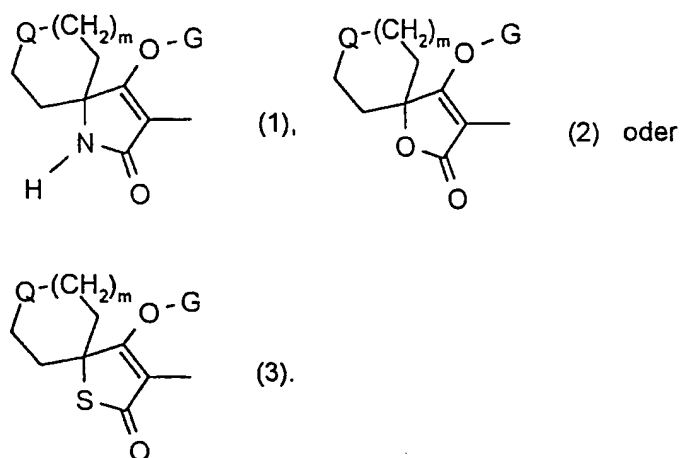
10

Z steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano.

15

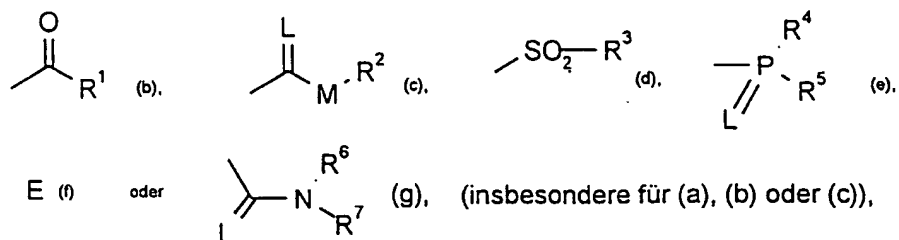
n steht besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2.

Het steht besonders bevorzugt für eine der Gruppen



20 G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

- 26 -



worin

5 E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

10

R¹ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl,

15

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl,

20

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder

25

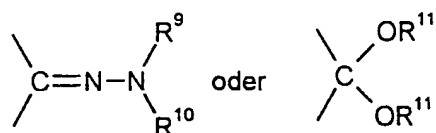
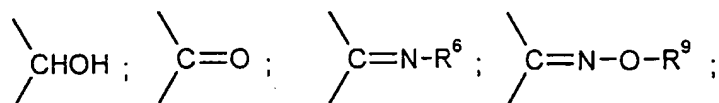
für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl.

- R² steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,
- 5 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder
- für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy
- 10 substituiertes Phenyl oder Benzyl.
- R³ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy,
- 15 Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.
- R⁴ und R⁵ stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio,
- 20 C₃-C₄-Alkenylthio oder C₃-C₆-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.
- R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen (insbesondere Fluor oder Chlor) substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes
- 25 Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogen-
- 30

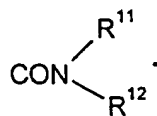
alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen C₃-C₆-Alkylrest, in welchem gegebenenfalls eine dem Stickstoffatom nicht direkt benachbarte Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

5

Q steht besonders bevorzugt für



- 10 R⁹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für C₃-C₇-Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor Chlor, Brom, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder Benzyl, Pyrimidyl oder Thiazolyl oder für CO-R^{1'},
15 CO₂R^{2'}, SO₂R^{1'}, CONH₂, CONHR¹¹ oder



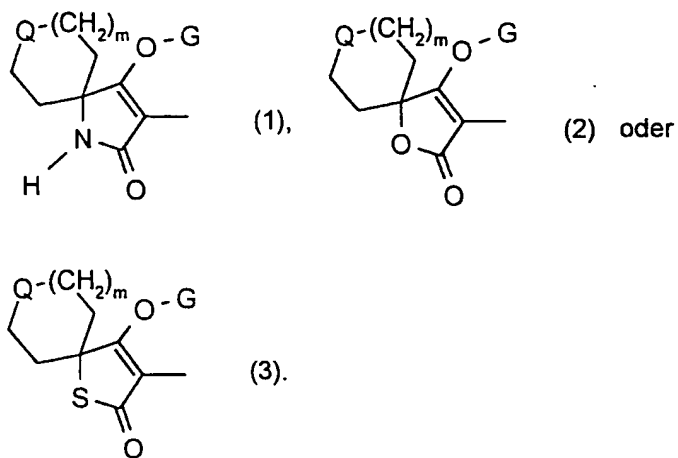
R¹⁰ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl.

- 20 R¹¹ und R¹² sind gleich oder verschieden und stehen besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl.

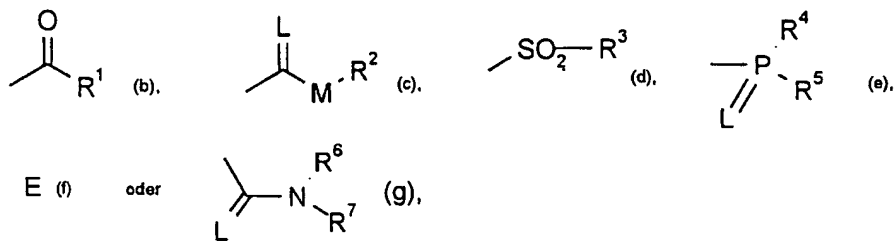
m steht besonders bevorzugt für 1.

- R^{1'} steht unabhängig von R¹ besonders bevorzugt für die oben für R¹ als besonders bevorzugt genannten Bedeutungen.
- 5 R^{2'} steht unabhängig von R² besonders bevorzugt für die oben für R² als besonders bevorzugt genannten Bedeutungen.
- X steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano.
- 10 Y steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano.
- 15 Z steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano.
- 20 n steht ganz besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2, hervorgehoben für 0 oder 1.
- Het steht ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppen

- 30 -



G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



5

insbesondere für (b) oder (c),

worin

10

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

15

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R¹ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-

C₆-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, tert.-Butyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl.

R² steht ganz besonders bevorzugt für C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder

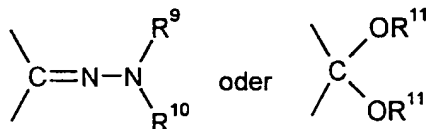
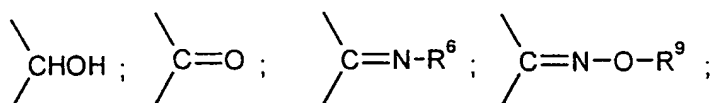
für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R³ steht ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, isopropyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R⁴ und R⁵ stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino oder C₁-C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio oder C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen C₅-C₆-Alkylrest, in welchem gegebenenfalls eine dem Stickstoffatom nicht direkt benachbarte Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

Q steht ganz besonders bevorzugt für

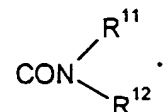


20

R⁹ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, für C₃-C₆-Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl,

- 33 -

Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder Benzyl oder für CO-R^1 , CO_2R^2 , SO_2R^1 , CONH_2 , CONHR^{11} oder



5 R^{10} steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.

R^{11} und R^{12} sind gleich oder verschieden und stehen ganz besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl.

10 m steht ganz besonders bevorzugt für 1.

$\text{R}^{1'}$ steht unabhängig von R^1 ganz besonders bevorzugt für die oben für R^1 als ganz besonders bevorzugt genannten Bedeutungen.

15 $\text{R}^{2'}$ steht unabhängig von R^2 ganz besonders bevorzugt für die oben für R^2 als ganz besonders bevorzugt genannten Bedeutungen.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den
20 jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeu-
25 tungen vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

5

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

10

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

15

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-a) genannt:

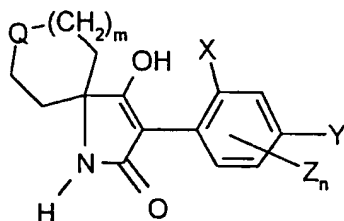
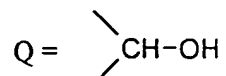


Tabelle 1:

m = 1



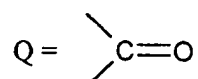
X	Y	Z _n	X	Y	Z _n
CH ₃	H	H	CH ₃	Br	6-Cl
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl	6-Br
CH ₃	H	5- CH ₃	Br	CH ₃	6-Cl
CH ₃	H	6- CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-CN
CH ₃	CH ₃	5- CH ₃	CH ₃	CN	6-CH ₃
CH ₃	CH ₃	6- CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-OCH ₃
CH ₃	CH ₃	3,5-(CH ₃) ₂	CH ₃	OCH ₃	6-CH ₃
CH ₃	CH ₃	3,6-(CH ₃) ₂	Cl	Cl	5-Cl
CH ₃	Cl	H	CH ₃	Cl	5-CH ₃
Cl	CH ₃	H	Br	CH ₃	5-Cl
Cl	H	6-F	Br	CH ₃	5-CH ₃
CH ₃	H	6-Cl	CH ₃	Br	5-Cl
Cl	H	6-Cl	Cl	Cl	5-CH ₃
CH ₃	Cl	6-Cl	CH ₃	Br	5-CH ₃
CH ₃	Br	5-Br	Cl	CH ₃	5-Cl
Cl	CH ₃	6-Cl	CH ₃	CH ₃	5-Br
Br	CH ₃	6-Br	CH ₃	H	3-Cl, 6-CH ₃
CH ₃	Cl	6-CH ₃	CH ₃	H	3-Br, 6-CH ₃
CH ₃	CH ₃	6-Cl	Cl	CF ₃	6-Cl
CH ₃	Br	6-CH ₃			
CH ₃	CH ₃	6-Br			

Tabellen 2 bis 8

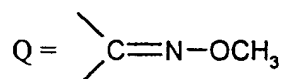
Verbindungen der Formel (I-1-a)

5 **Tabelle 2:** X, Y und Z_n wie in Tabelle 1 angegeben

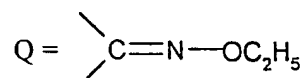
m = 1

10 **Tabelle 3:** X, Y und Z_n wie in Tabelle 1 angegeben

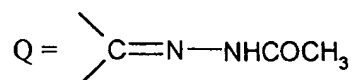
m = 1

15 **Tabelle 4:** X, Y und Z_n wie in Tabelle 1 angegeben

m = 1

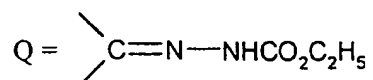
20 **Tabelle 5:** X, Y und Z_n wie in Tabelle 1 angegeben

m = 1

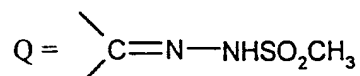
25 **Tabelle 6:** X, Y und Z_n wie in Tabelle 1 angegeben

m = 1

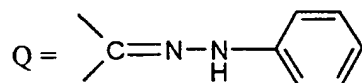
- 37 -



5 **Tabelle 7:** X, Y und Z_n wie in Tabelle 1 angegeben
m = 1



10 **Tabelle 8:** X, Y und Z_n wie in Tabelle 1 angegeben
m = 1



15 Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen
die folgenden Verbindungen der Formel (I-2-a) genannt:

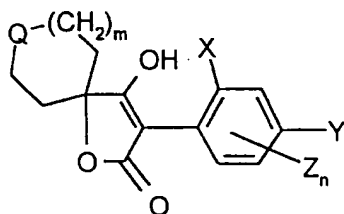
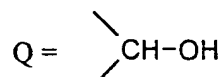


Tabelle 9:

m = 1



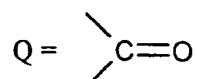
X	Y	Z _n	X	Y	Z _n
CH ₃	H	H	CH ₃	Br	6-Cl
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl	6-Br
CH ₃	H	5- CH ₃	Br	CH ₃	6-Cl
CH ₃	H	6- CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-CN
CH ₃	CH ₃	5- CH ₃	CH ₃	CN	6-CH ₃
CH ₃	CH ₃	6- CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-OCH ₃
CH ₃	CH ₃	3,5-(CH ₃) ₂	CH ₃	OCH ₃	6-CH ₃
CH ₃	CH ₃	3,6-(CH ₃) ₂	Cl	Cl	5-Cl
CH ₃	Cl	H	CH ₃	Cl	5-CH ₃
Cl	CH ₃	H	Br	CH ₃	5-Cl
Cl	H	6-F	Br	CH ₃	5-CH ₃
CH ₃	H	6-Cl	CH ₃	Br	5-Cl
Cl	H	6-Cl	Cl	Cl	5-CH ₃
CH ₃	Cl	6-Cl	CH ₃	Br	5-CH ₃
CH ₃	Br	5-Br	Cl	CH ₃	5-Cl
Cl	CH ₃	6-Cl	CH ₃	CH ₃	5-Br
Br	CH ₃	6-Br	CH ₃	H	3-Cl, 6-CH ₃
CH ₃	Cl	6-CH ₃	CH ₃	H	3-Br, 6-CH ₃
CH ₃	CH ₃	6-Cl	Cl	CF ₃	6-Cl
CH ₃	Br	6-CH ₃			
CH ₃	CH ₃	6-Br			

Tabellen 10 bis 16

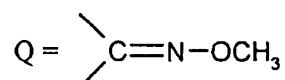
Verbindungen der Formel (I-2-a)

5 **Tabelle 10:** X, Y und Z_n wie in Tabelle 9 angegeben

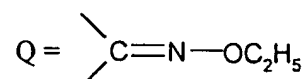
$$m = 1$$

10 **Tabelle 11:** X, Y und Z_n wie in Tabelle 9 angegeben

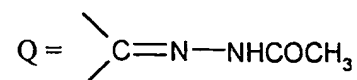
$$m = 1$$

15 **Tabelle 12:** X, Y und Z_n wie in Tabelle 9 angegeben

$$m = 1$$

20 **Tabelle 13:** X, Y und Z_n wie in Tabelle 9 angegeben

$$m = 1$$

20 **Tabelle 14:** X, Y und Z_n wie in Tabelle 9 angegeben

$$m = 1$$

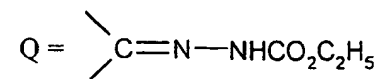
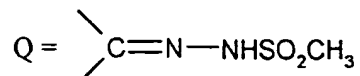


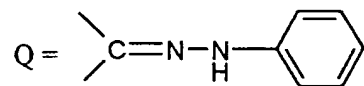
Tabelle 15: X, Y und Z_n wie in Tabelle 9 angegeben

m = 1



5 **Tabelle 16:** X, Y und Z_n wie in Tabelle 9 angegeben

m = 1



- 10 Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-3-a) genannt:

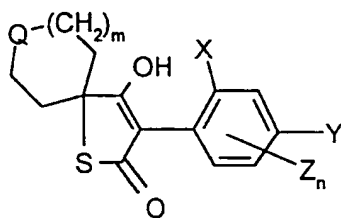
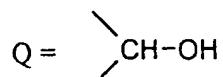


Tabelle 17:

m = 1



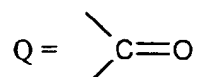
X	Y	Z _n	X	Y	Z _n
CH ₃	H	H	CH ₃	Br	6-Cl
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl	6-Br
CH ₃	H	5- CH ₃	Br	CH ₃	6-Cl
CH ₃	H	6- CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-CN
CH ₃	CH ₃	5- CH ₃	CH ₃	CN	6-CH ₃
CH ₃	CH ₃	6- CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-OCH ₃
CH ₃	CH ₃	3,5-(CH ₃) ₂	CH ₃	OCH ₃	6-CH ₃
CH ₃	CH ₃	3,6-(CH ₃) ₂	Cl	Cl	5-Cl
CH ₃	Cl	H	CH ₃	Cl	5-CH ₃
Cl	CH ₃	H	Br	CH ₃	5-Cl
Cl	H	6-F	Br	CH ₃	5-CH ₃
CH ₃	H	6-Cl	CH ₃	Br	5-Cl
Cl	H	6-Cl	Cl	Cl	5-CH ₃
CH ₃	Cl	6-Cl	CH ₃	Br	5-CH ₃
CH ₃	Br	5-Br	Cl	CH ₃	5-Cl
Cl	CH ₃	6-Cl	CH ₃	CH ₃	5-Br
Br	CH ₃	6-Br	CH ₃	H	3-Cl, 6-CH ₃
CH ₃	Cl	6-CH ₃	CH ₃	H	3-Br, 6-CH ₃
CH ₃	CH ₃	6-Cl	Cl	CF ₃	6-Cl
CH ₃	Br	6-CH ₃			
CH ₃	CH ₃	6-Br			

Tabellen 18 bis 24

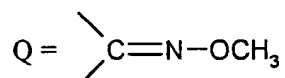
Verbindungen der Formel (I-3-a)

5 **Tabelle 18:** X, Y und Z_n wie in Tabelle 17 angegeben

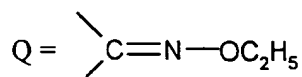
$$m = 1$$

10 **Tabelle 19:** X, Y und Z_n wie in Tabelle 17 angegeben

$$m = 1$$

**Tabelle 20:** X, Y und Z_n wie in Tabelle 17 angegeben

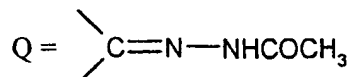
$$m = 1$$



15

Tabelle 21: X, Y und Z_n wie in Tabelle 17 angegeben

$$m = 1$$



20

Tabelle 22: X, Y und Z_n wie in Tabelle 17 angegeben

$$m = 1$$

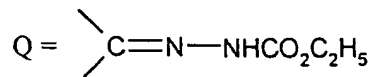


Tabelle 23: X, Y und Z_n wie in Tabelle 17 angegeben

m = 1

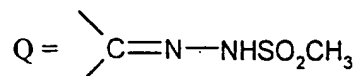
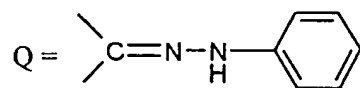
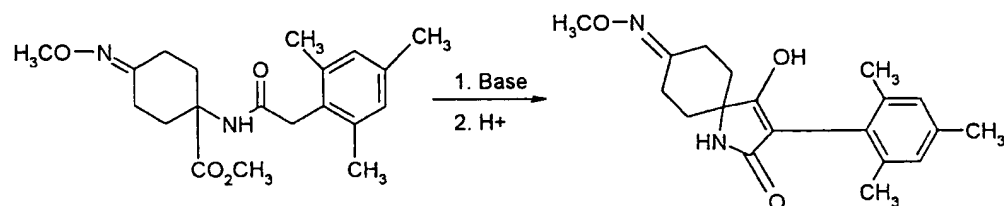


Tabelle 24: X, Y und Z_n wie in Tabelle 17 angegeben

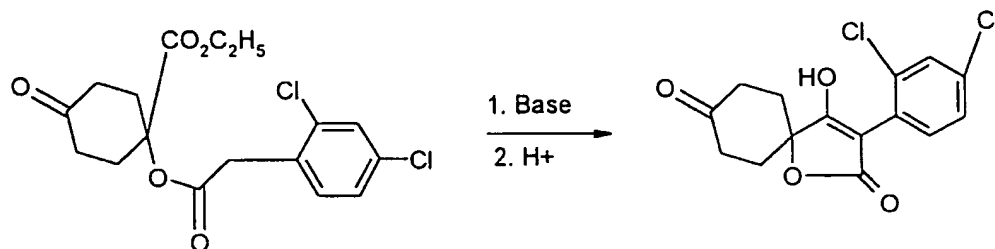
m = 1



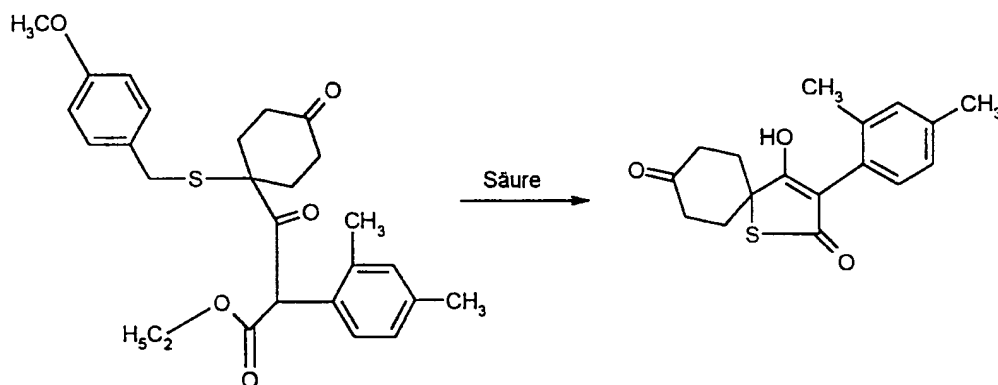
Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-[(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-acetyl]-1-amino-4-methoximino-cyclohexan-carbonsäuremethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



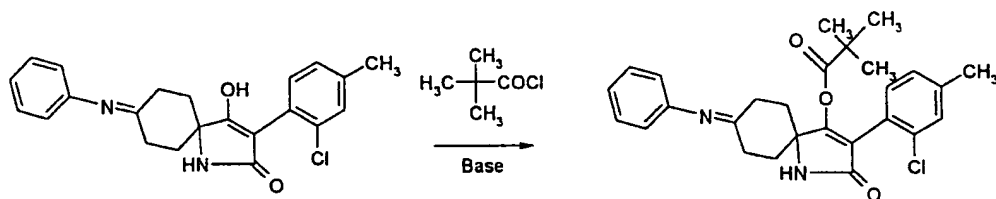
Verwendet man gemäß Verfahren (B) O-[(2,4-Dichlor-phenyl)-acetyl]-1-hydroxy-4-oxo-cyclohexancarbonsäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (C) 2-[2,4-Dimethyl-phenyl]-4-(4-methoxy)-benzylmercapto-4,4-(3-oxo-pentamethylen)-3-oxo-buttersäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

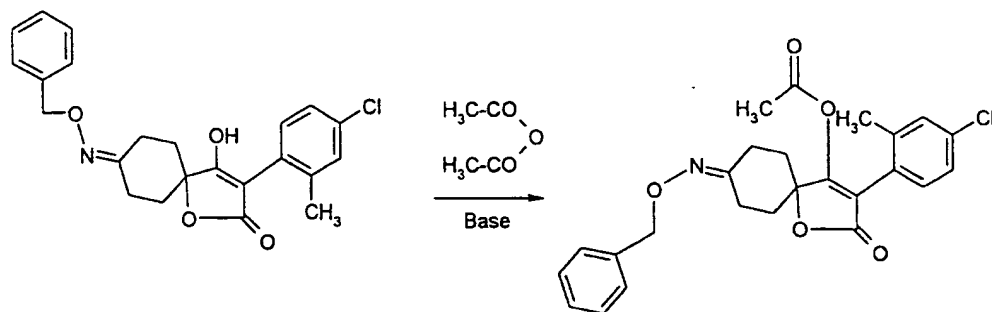


Verwendet man gemäß Verfahren (Dα) 3-[(2-Chlor-4-methyl)-phenyl]-5,5-[(3-phenylimino)-pentamethylen]-pyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



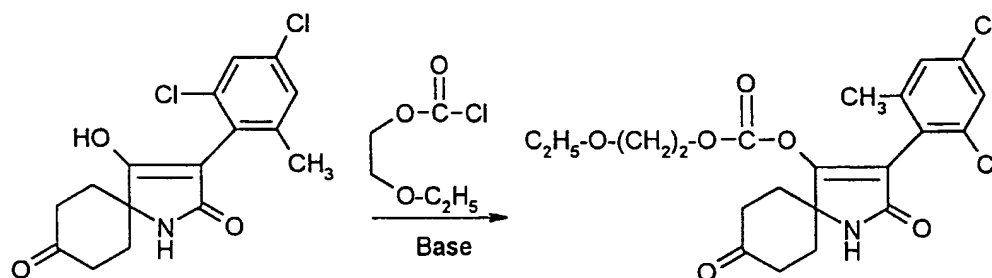
Verwendet man gemäß Verfahren (Dβ) 3-[(4-Chlor-2-methyl)-phenyl]-4-hydroxy-5,5-[(3-benzyloximino)-pentamethylen]-Δ³-dihydrofuran-2-on und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

- 45 -



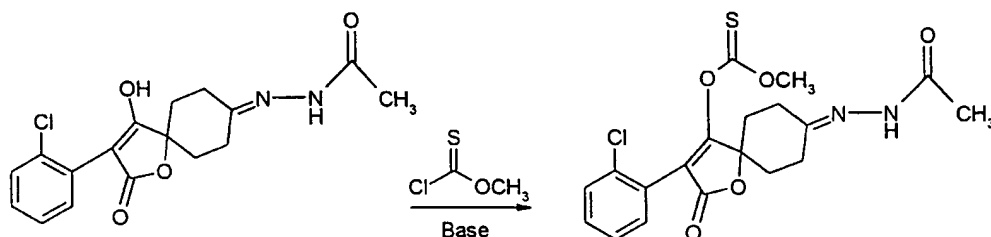
Verwendet man gemäß Verfahren (E) 3-[(2,4-Dichlor-6-methyl)-phenyl]-5,5-[(3-Oxo-pentamethylen)]-pyrrolidin-2,4-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens

5 durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (F) Variante α 3-[(2-Chlor)-phenyl]-4-hydroxy-5,5-[3-(2-acetyl-hydrazino)-pentamethylen]- Δ^3 -dihydrofuran-2-on und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

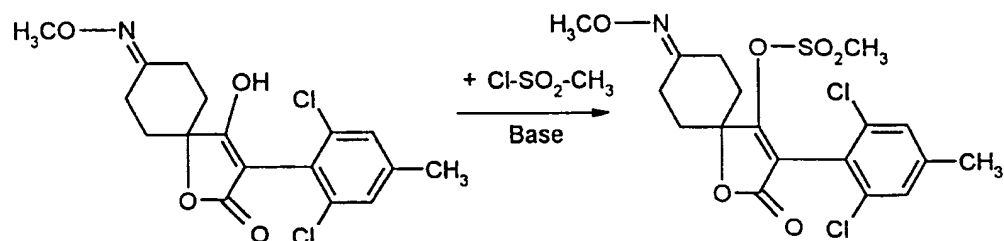
10



15

Verwendet man gemäß Verfahren (G) 3-[(2,6-Dichlor-4-methyl)-phenyl]-4-hydroxy-4,4-[(3-methoximino)-pentamethylen]- Δ^3 -dihydrofuran-2-on und Methansulfonsäure-

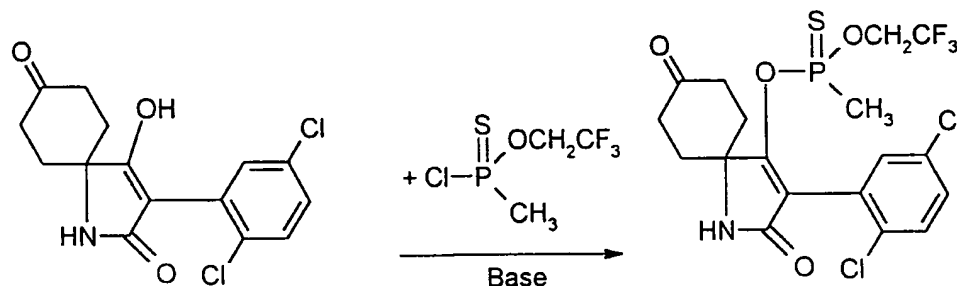
chlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



5

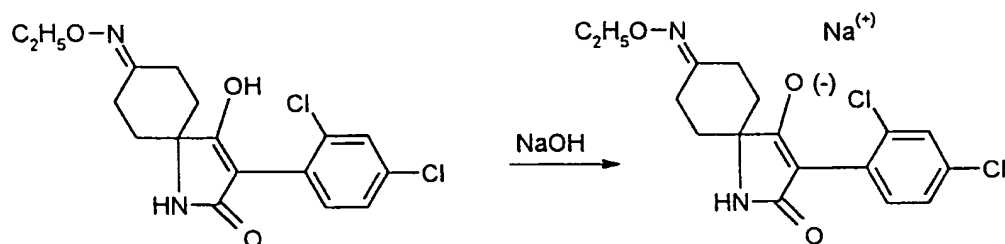
Verwendet man gemäß Verfahren (H) 3-[(2,5-Dichlor)-phenyl]-5,5-[(3-oxa)-penta-methylen]-pyrrolidin-2,4-dion und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluor-ethylester) als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

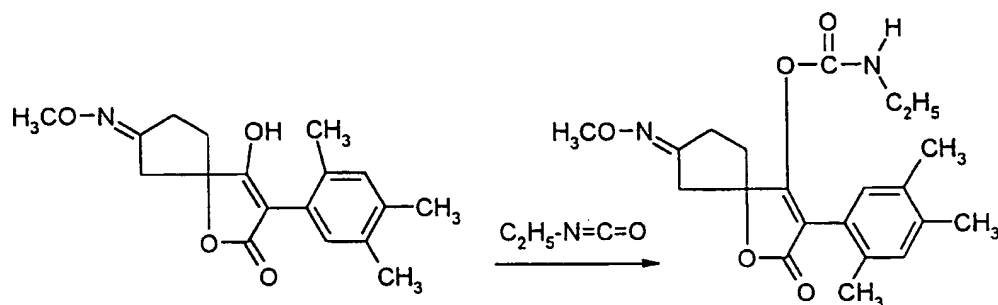


Verwendet man gemäß Verfahren (I) 3-[(2,4-Dichlor)-phenyl]-5,5-[(3-ethoximino)-pentamethylen]-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

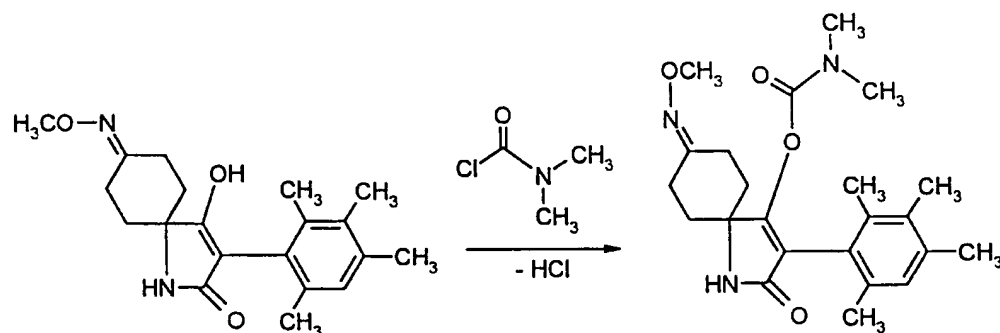
15



Verwendet man gemäß Verfahren (J α) 3-[2,4,5-Trimethyl]-phenyl]-4-hydroxy-5,5-[(2-oxo)-tetramethylen]- Δ^3 -dihydrofuran-2-on und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

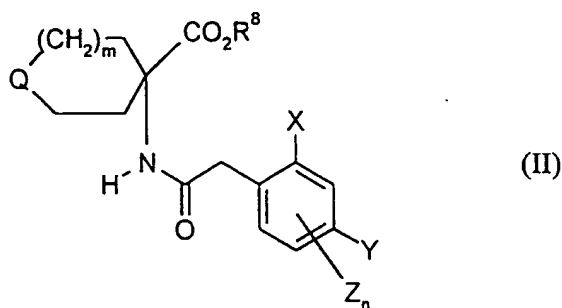


Verwendet man gemäß Verfahren (J β) 3-[2,3,4,6-Tetramethyl-phenyl]-5,5-[(4-methoximino)-pentamethylen]-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)

- 48 -

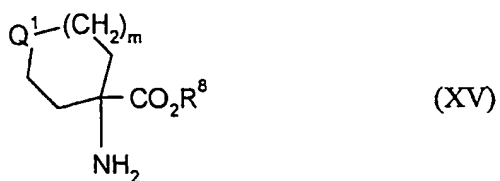


in welcher

5 Q, X, Y, Z, m, n und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Ami-
 10 nosäurederivate der Formel (XV)

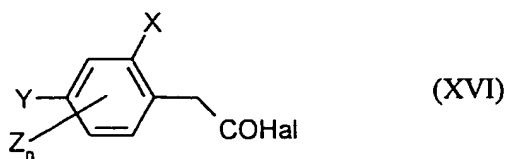


in welcher

15

Q¹, m und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel (XVI)



20

in welcher

X, Y, Z und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und

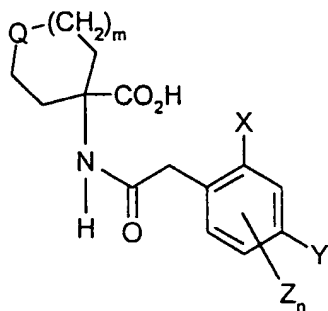
5

Hal für Chlor oder Brom steht,

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968),

10

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XVII)



(XVII)

15

in welcher

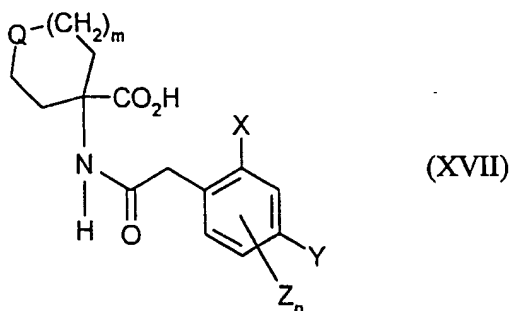
Q, m, X, Y, Z und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

20

Die Verbindungen der Formel (XVII)

- 50 -

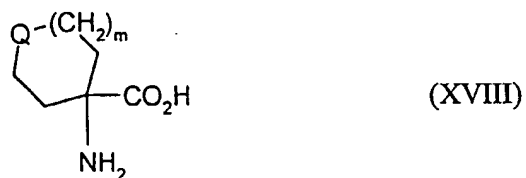


in welcher

5 Q, m, X, Y, Z und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

Man erhält Verbindungen der Formel (XVII), wenn man Aminosäuren der Formel
 10 (XVIII)

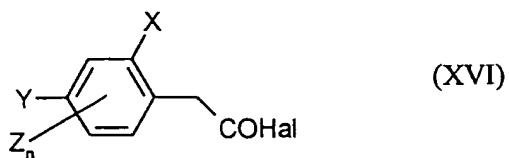


in welcher

15

Q und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel (XVI)



20

in welcher

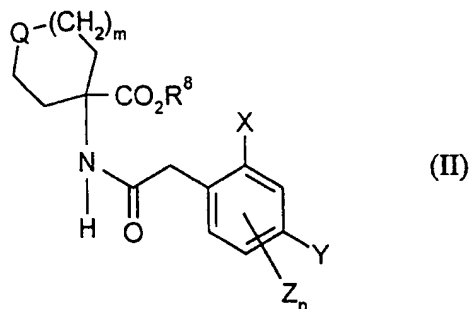
X, Y, Z und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

Die Verbindungen der Formel (XVI) sind teilweise bekannt. Sie lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (s. z.B. Henecka, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 8, S. 467-469 (1952)) oder sind bekannt aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bzw. WO 98/05638 und WO 97/36868.

Weiterhin lassen sich die bei dem obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II)

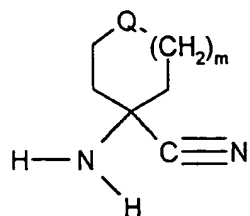


in welcher

Q, X, Y, Z, m, n und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

herstellen, wenn man Aminonitrile der Formel (XIX)

- 52 -

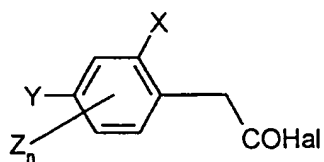


(XIX)

in welcher

5 Q und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel



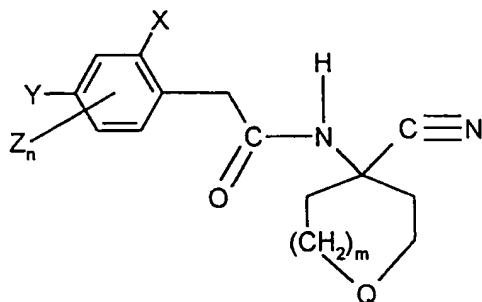
(XVI)

10

in welcher

X, Y, Z, n und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 zu Verbindungen der Formel (XX)



(XX)

in welcher

20

- 53 -

Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

umsetzt,

5 und diese anschließend einer sauren Alkoholyse unterwirft.

Die Verbindungen der Formel (XX) sind ebenfalls neu.

10 Die folgenden Reaktionsschemata zeigen beispielhaft Synthesewege zu Vorprodukten der Formel (II).

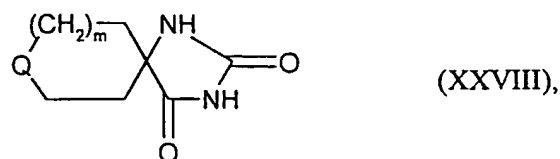
Die Großbuchstaben hinter einigen der Formelnummern dienen zur Unterscheidung unterschiedlicher Bedeutungen von Q. Sie werden zum Teil auch bei den Herstellbeispielen verwendet.

15

In den folgenden Reaktionsschemata wird Bezug genommen auf Verbindungen der Formeln



20



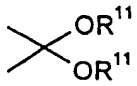
25

- 54 -

in welchen Q und m die oben angegebenen Bedeutungen haben.

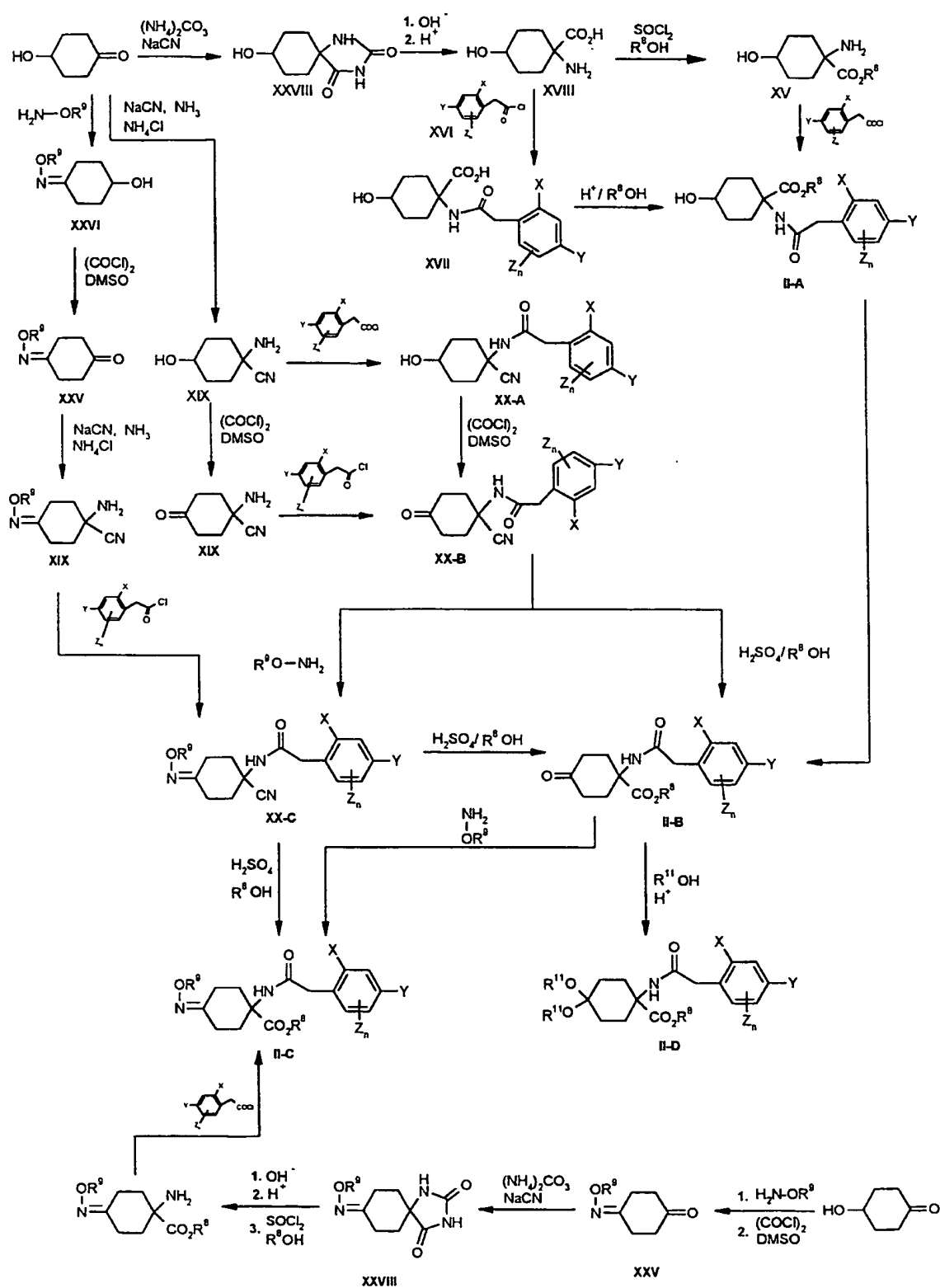
In den Formelschemata sind beispielhaft Verbindungen aufgeführt für verschiedene Bedeutungen von Q und für $m = 1$, die aber von den oben angegebenen Formeln umfaßt werden.

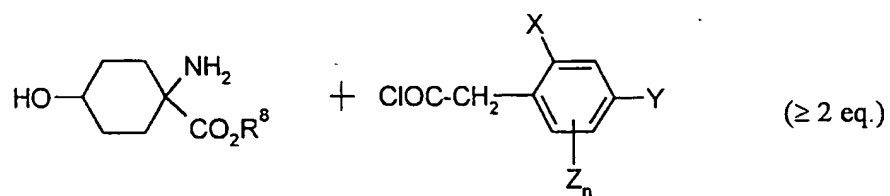
5

Die Reste R^{11} in $Q =$  können auch gemeinsam für eine gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierte C_2 - C_3 -Alkandiylgruppe stehen.

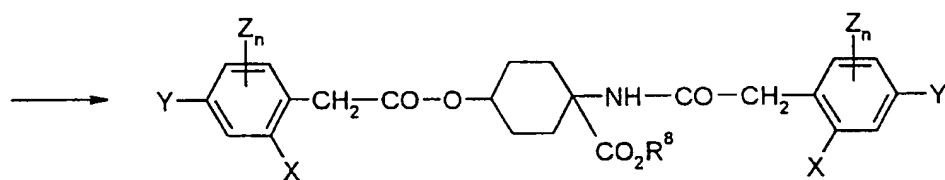
10

Schema 1:



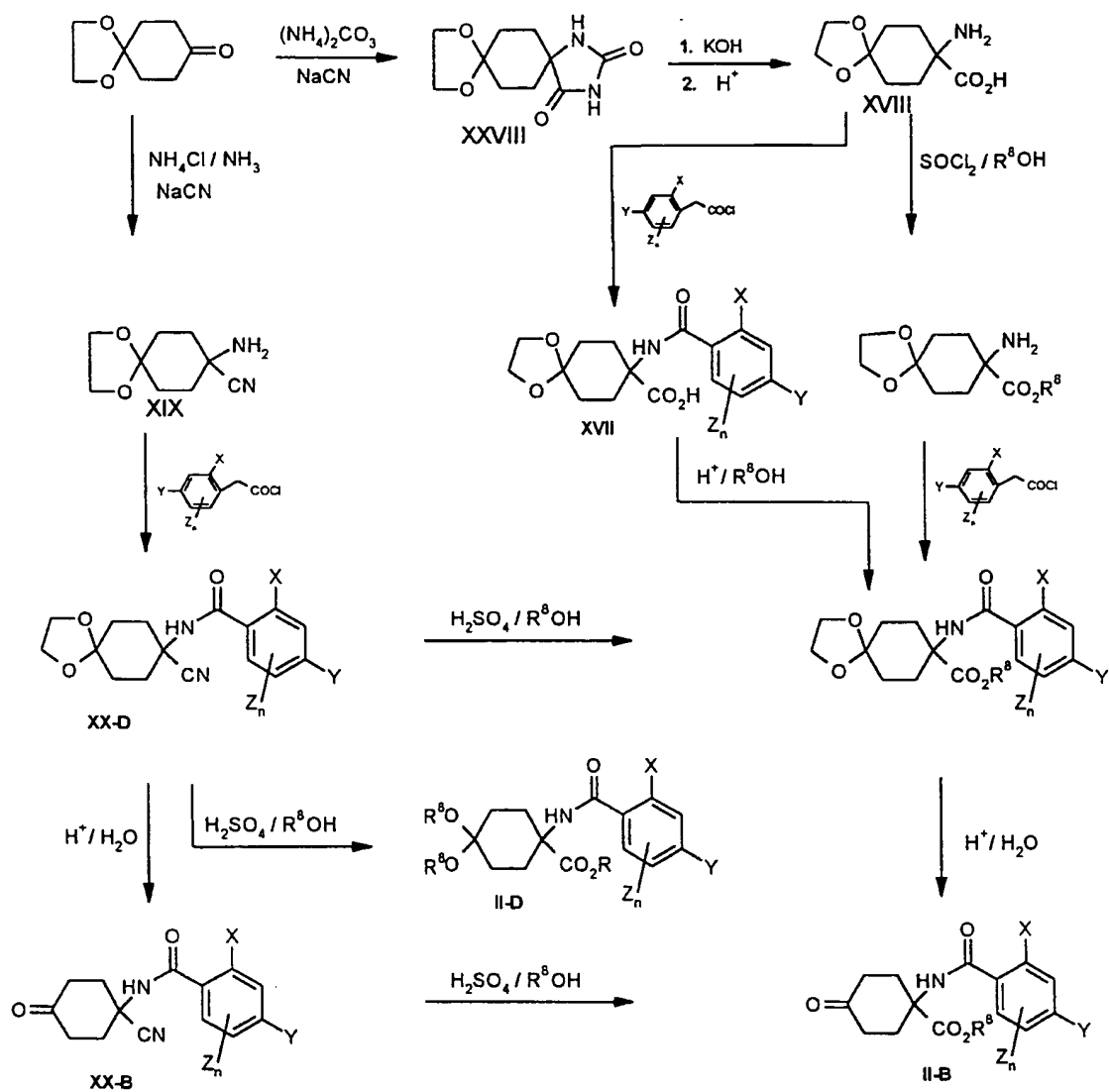
Schema 1a:

XV

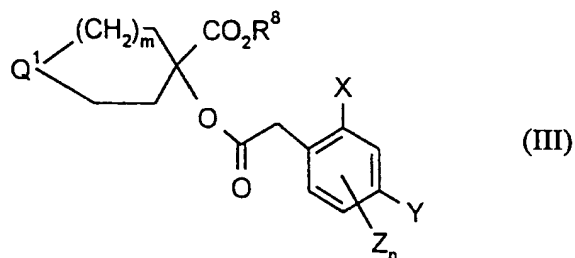


II-E

Schema 2:



Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (III)



5 in welcher

Q^1 , X, Y, Z, m, n und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

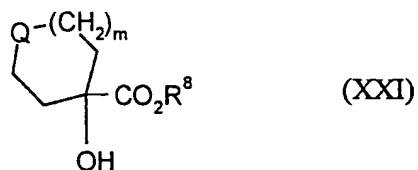
sind neu.

10

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen.

So erhält man die Verbindungen der Formel (III) beispielsweise, wenn man

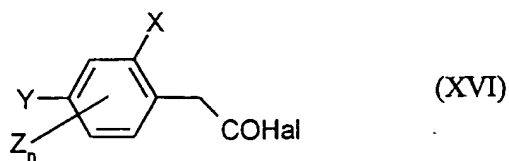
15 2-Hydroxycarbonsäureester der Formel (XXI)



in welcher

20 Q, m und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylelessigsäurehalogeniden der Formel (XVI)



in welcher

5 X, Y, Z, n und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

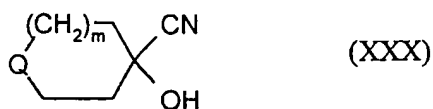
acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953).

10 Das folgende Reaktionsschema zeigt beispielhaft Synthesewege zu Vorprodukten der Formel (III) und Endprodukten der Formel (I).

Die Großbuchstaben hinter einigen der Formelnummern dienen zur Unterscheidung unterschiedlicher Bedeutungen von Q. Sie werden zum Teil auch bei den Herstellbeispielen verwendet.

15

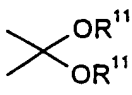
Im Reaktionsschema wird Bezug genommen auf Verbindungen der Formel



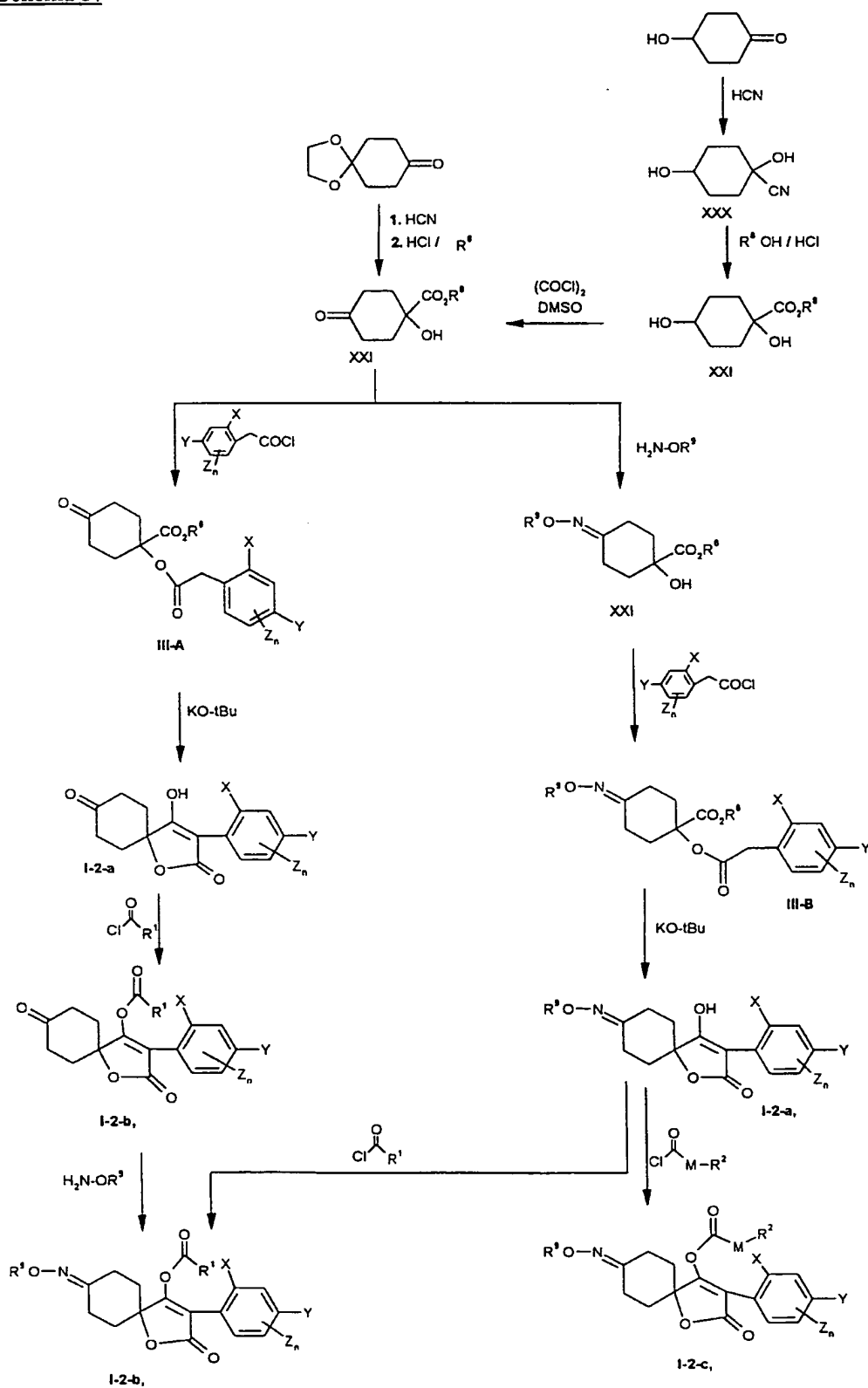
20 in welcher

Q und m die oben angegebene Bedeutung haben.

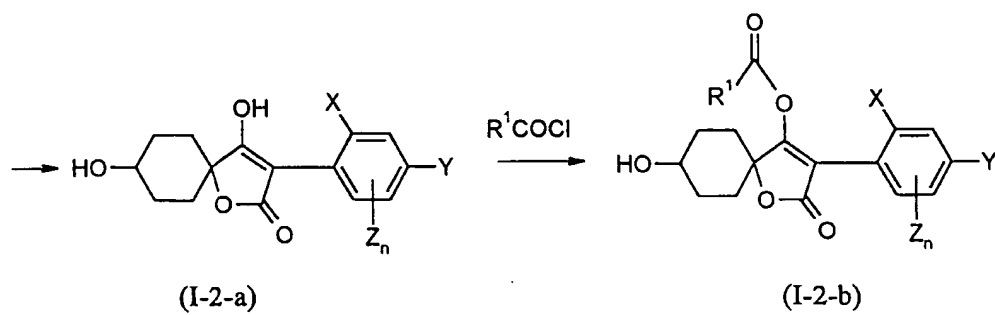
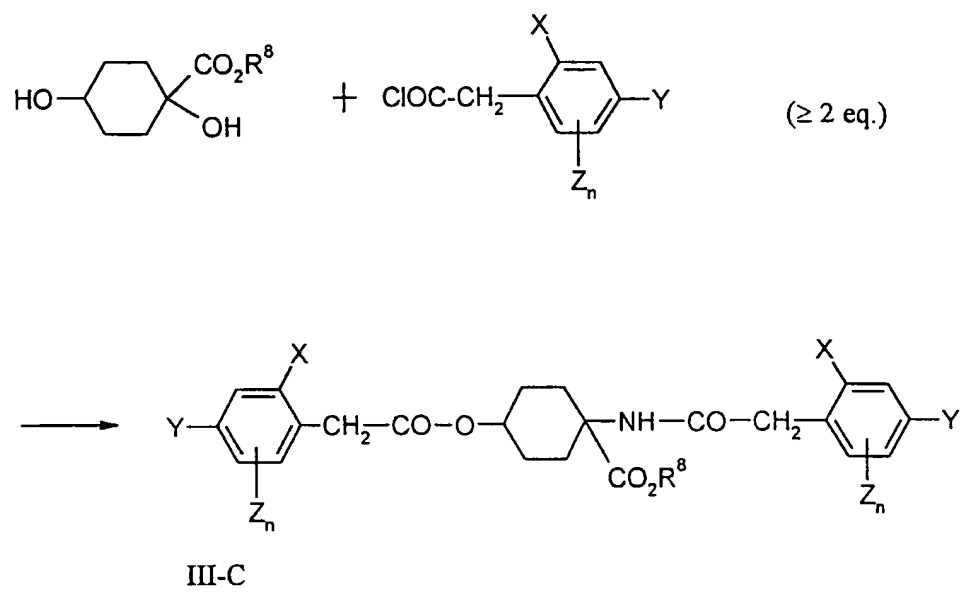
25 Im Formelschema sind beispielhaft Verbindungen aufgeführt für verschiedene Bedeutungen von Q und für $m = 1$, die aber von den oben angegebenen Formeln umfaßt werden.

Die Reste R^{11} in $Q =$  können auch gemeinsam für eine gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierte C_2 - C_3 -Alkandiylgruppe stehen.

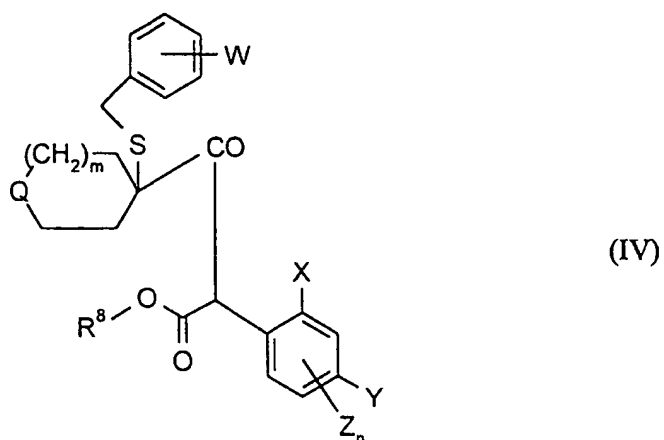
Schema 3:



Schema 3a:



Die bei dem obigen Verfahren (C) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IV)



5 in welcher

Q, W, X, Y, Z, m, n und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

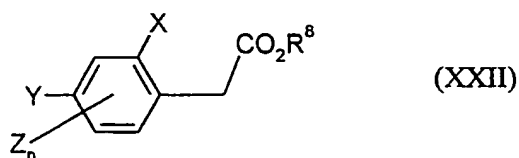
sind neu.

10

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (IV) beispielsweise, wenn man

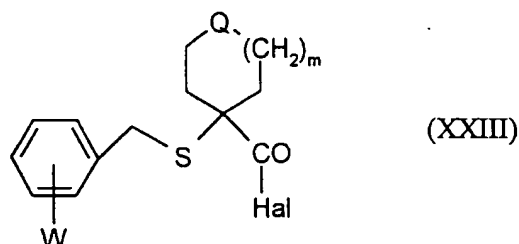
15 substituierte Phenyllessigsäureester der Formel (XXII)



in welcher

20 X, Y, Z, n und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit 2-Benzylthio-carbonsäurehalogeniden der Formel (XXIII)



in welcher

5

Q und W die oben angegebenen Bedeutungen haben und

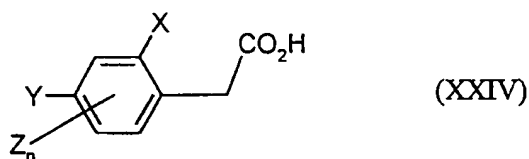
Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

10

in Gegenwart von starken Basen acyliert (siehe z.B. M.S. Chambers, E.J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228).

Die Verbindungen der Formel (XXII) sind teilweise bekannt aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen. Man erhält Verbindungen der Formel (XXII) beispielsweise, wenn man Verbindungen der Formel (XXIV)

15



in welcher

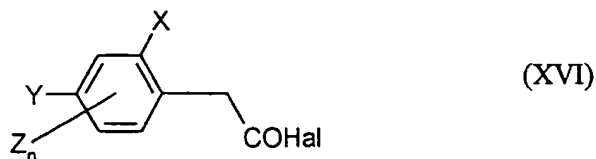
20

X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart von Alkoholen und wasserentziehenden Mitteln (z.B. konz. Schwefelsäure) verestert,

25

oder Alkohole mit Verbindungen der Formel (XVI)



in welcher

5

X, Y, Z, n und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953)).

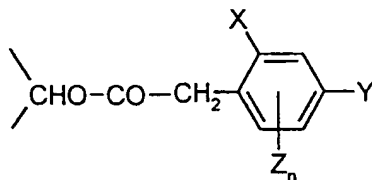
- 10 Die Benzylthio-carbonsäurehalogenide der Formel (XXIII) sind neu. Sie lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (J. Antibiotics (1983), 26, 1589, WO 95/26 345).

- 15 Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren D, E, F, G, H, I und J außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (V), Carbonsäureanhydride der Formel (VI), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (VII), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (VIII), Sulfonsäurechloride der Formel (IX), Phosphorverbindungen der Formel (X) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder
- 20 Amine der Formel (XI) und (XII), Isocyanate der Formel (XIII) und Carbamidsäurechloride der Formel (XIV) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

- 25 Die Verbindungen der Formeln (V) bis (XIV) sind darüber hinaus aus den eingangszitierten Patentanmeldungen bekannt oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (II), in welcher Q, X, Y, Z, m, n und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

- 5 Im Verfahren gemäß (A) kann in der Formel (II) Q auch für die Gruppe



- 10 stehen, worin X, Y, Z und n die oben angegebenen Bedeutungen haben. Das gilt auch für die Bedeutung von Q in der Formel (III) im Verfahren gemäß (B).

- Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

- 20 Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von
25 Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid

und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (II) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren bis doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (B) ist dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (III), in welcher Q, X, Y, Z, m, n und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und

-carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

10

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren (B) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

20

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (III) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

25

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (IV) in welcher Q, W, X, Y, Z, m, n und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels intramolekular cyclisiert.

30

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Ethylenchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-

Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Gegebenenfalls kann auch die eingesetzte Säure als Verdünnungsmittel dienen.

5

Als Säure können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen anorganischen und organischen Säuren eingesetzt werden wie z.B. Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Alkyl-, Aryl- und Halogenalkylsulfonsäuren, insbesondere halogenierte Alkylcarbonsäuren wie z.B. Trifluoressigsäure.

10

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

20

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IV) und die Säure z.B. in äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch gegebenenfalls auch möglich, die Säure als Lösungsmittel oder als Katalysator zu verwenden.

25

Das Verfahren (D α) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (V) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

30

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (D α) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkoh-

lenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, Nitrile wie Acetonitril, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (D α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethylanilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (D α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D α) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (V) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (D β) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (VI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (D β) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung

von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

- 5 Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (Dß) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

10 Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Dß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Dß) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (VI)
15 im allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

20 Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethio-
25 estern der Formel (VII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (E) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind
30 tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbo-

nat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (E) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethiolester inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, Nitrile wie Acetonitril, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (VII) im allgemeinen jeweils in annähernd äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) jeweils mit Verbindungen der Formel (VIII) in

Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

5 Beim Herstellungsverfahren (F) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (VIII) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

10 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Nitrile, Ketone, Carbonsäureester, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Ethylacetat, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

15 Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-3-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

20 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

25 Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (IX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

Beim Herstellungsverfahren (G) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-1-a bis I-3-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (IX) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

- 5 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Ketone, Carbonsäureester, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

- 10 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

- 15 Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutilat) das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-3-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

- 20 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

- Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (X) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

- 30 Beim Herstellungsverfahren (H) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formeln (I-1-e) bis (I-3-e) auf 1 Mol der Verbindungen (I-1-a) bis (I-3-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (X) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Ketone, Carbonsäureester, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

5

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

10

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

15

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

20

Das Verfahren (I) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (XI) oder Aminen der Formel (XII), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

25

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (I) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (I) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

30

Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (J) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) jeweils mit (J α) Verbindungen der Formel (XIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (J β) mit Verbindungen der Formel (XIV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Bei Herstellungsverfahren (J α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XIII) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Ketone, Carbonsäureester, Sulfone, Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (J β) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XIV) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Ketone, Carbonsäureester, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Ethylacetat, Dimethylformamid oder Methylenechlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-1-a) bis (I-3-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

5

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

10

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

15

Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

20

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

25

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

30

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

5 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp..

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinae* spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

10

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp. *Psylla* spp.

15

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp. *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Spodoptera exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

20

25

30 Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*,

Anthrenus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllodes, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp.,
5 Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

10

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomya spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula
15 paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

20

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermatanysus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptura oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp.,
25 Tetranychus spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.

30 Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Larven des Meerrettichblattkäfers (Phaedon cochleariae), gegen die Larven der grünen Reiszikade (Nephotettix cincticeps),

gegen die Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) und auch gegen die Obstbaumspeckmilbe (*Panonychus ulmi*) einsetzen.

5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

10

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

15 Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotola, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

20

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

25 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

30

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

- 5 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.
- 10

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich sehr gut zur selektiven Bekämpfung monokotyler Unkräuter in dikotylen Kulturen im Vor- und Nachlaufverfahren. Sie können beispielsweise in Baumwolle oder Zuckerrüben mit sehr gutem Erfolg zur Bekämpfung von Schadgräser eingesetzt werden.
- 15

- Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.
- 20

- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.
- 25

- Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthalin, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle,
- 30

Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

- 5 Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.
- 10
- 15

- Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.
- 20

- 25 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

- 30 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen.

5 Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u. a.

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

10

Fungizide:

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxyquinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol,

15 Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,

20 Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,

25 Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,

Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,

Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil,

30 Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox,

Guazatine,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipirim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, 5 Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Phthalid, Pimaricin, Piperalin, Polycarbamate, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, 10 Quintozen (PCNB), Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, 15 Validamycin A, Vinclozolin, Zineb, Ziram.

Bakterizide:

20 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Othilinin, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

25 Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, 30 Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

- Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloetho-
carb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos,
Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin, Cispermethrin,
Clocythrln, Cloethocarb, Clofentezine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cy-
5 fluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,
Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diaclofen, Diafen-
thiuron, Diazinon, Dichlorvos, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofeno-
lan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,
Eflusilanate, Enamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopftthora spp., Esfen-
10 valerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,
Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim,
Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate,
Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocycythrlnate, Flucycloxuron, Flucythrlnate,
Flufenoxuron, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fub-
15 fenprox, Furathiocarb,
Granuloseviren,
Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,
Imidacloprid, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,
Kernpolyederviren,
20 Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,
Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae,
Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenozide,
Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos,
Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron,
25 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M,
Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat,
Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A,
Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine,
Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyri-
30 proxyfen,
Quinalphos,
Ribavirin,
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Theta-cypermethrin, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Traloccythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, 5 Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii, YI 5302, Zeta-cypermethrin, Zolaprofos, (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat, 10 (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat, 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin, 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol, 15 2-(Acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion, 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid, 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid, 3-Methylphenyl-propylcarbamate, 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol, 20 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon, 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon, 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon, 25 Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Benzoessäure-[2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid, Butansäure-2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester, [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid, 30 Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd, Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamate, N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin,

N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid,

N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N''-nitro-guanidin,

N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

5 N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid,

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat.

Herbizide:

beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B.
 10 Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4 D, 2,4
 DB, 2,4 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäu-
 reester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxypop-
 methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon;
 15 Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham;
 Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metola-
 chlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin
 und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fome-
 safen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron,
 20 Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxyl-
 amine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim;
 Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin;
 Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B.
 Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlor-
 25 imuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primi-
 sulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-
 methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb,
 Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cya-
 nazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazi-
 30 non, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate,
 Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofume-
 sate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac,
 Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann ferner in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räude milben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phle-

botomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

Aus der Ordnung der Blattellida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattella germanica, Supella spp..

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodoros spp., Oribatius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemaphysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

Aus der Ordnung der Actinotarda (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

Beispielsweise zeigen sie eine hervorragende Wirksamkeit gegen Boophilus microplus und Lucilia cuprina.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen,

Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und
5 Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in
10 bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder
15 Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

20 Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

25 Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel 1 eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten
30 genannt:

Käfer wie

- 5 Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

- 10 Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

- 15 Kaloterme flavicollis, Cryptoterme brevis, Heteroterme indicola, Reticuliterme flavipes, Reticuliterme santonensis, Reticuliterme lucifugus, Mastoterme darwinienensis, Zootermopsis nevadensis, Coptoterme formosanus.

Borstenschwänze

wie Lepisma saccharina.

- 20 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz und Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

- 25 Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

- 30 Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

- 5 Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

10

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

- 15 Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

20

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser
25 und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

30

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindelöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

10

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische

15 Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

15

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl.

20 zur Anwendung.

20

25

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder ent-

30 haltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes

30

Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

5 Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

10

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 15 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen.

20 Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder 25 Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

30

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

- 5 Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

10

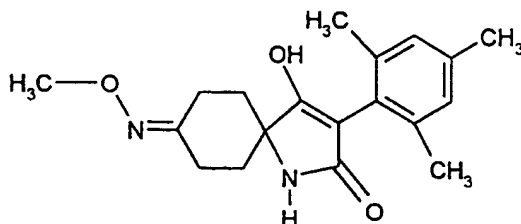
Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

- 15 Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner seien Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron und Triflumuron sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlofluamid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamate, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on genannt.
- 20

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

25

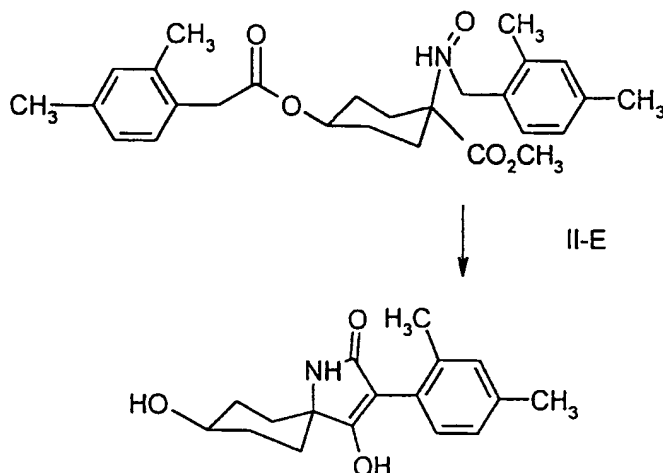
Die Großbuchstaben in einigen der Beispielnummern sollen zum leichteren Auffinden dieser Strukturen in den Formelschemata dienen. Sie bezeichnen unterschiedliche Bedeutungen von Q.

Beispiele**Beispiel I-1-a-1**

5

Zu 7,8 g Kalium-tert.-butylat in 20 ml wasserfreiem DMF (Dimethylformamid) gibt man bei 60°C 7,2 g der Verbindung gemäß Beispiel IIC-1 in 10 ml wasserfreiem DMF. Man rührt bei dieser Temperatur, bis die Reaktion beendet ist (dünnschicht-
 10 chromatographische Kontrolle (DC), Laufmittel Methylenchlorid:Essigester 5:3), engt im Vakuum ein, nimmt den Rückstand in 100 ml Wasser auf und säuert bei ca. 0°C mit 20 %iger Salzsäure an. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet.
 Ausbeute 4,0 g (61 % der Theorie), Fp. 250°C.

15

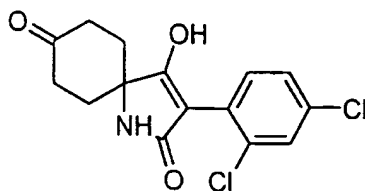
Beispiel I-1-a-2

20

In 50 ml DMF werden 12 g Kalium-tert.-butylat und 5,3 g der Verbindung II-E 2
 Stunden bei 80°C gerührt. Man versetzt mit Toluol und engt im Vakuum ein. Der

Rückstand wird in 30 ml Eiswasser aufgenommen und bei ca. 0°C mit 20 %iger Salzsäure versetzt, bis der pH-Wert etwa zwischen 5 und 6 liegt. Dann wird abgesaugt und säulenchromatografisch gereinigt (Kieselgel, Methylchlorid/Essigsäureethylester 5/3). Ausbeute 1,15 g (36 % der Theorie), Fp. 163°C.

5

Beispiel I-1-a-3

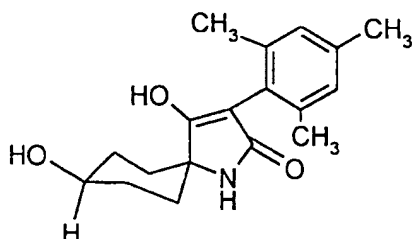
II-B-2

10

Analog erhält man ausgehend von der Verbindung gemäß Beispiel II-B-2 die oben gezeigte Verbindung vom Fp. > 250°C.

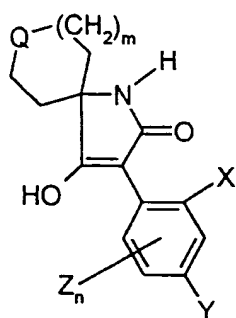
Beispiel I-1-a-4

15



Fp. 186-188°C

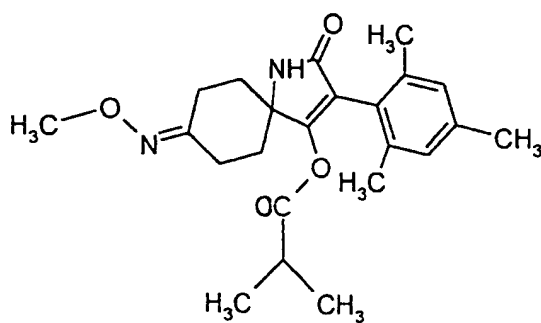
Nach den zuvor angegebenen Methoden werden auch die in der folgenden Tabelle 25 aufgeführten Stoffe der Formel (I-1-a) hergestellt.

Tabelle 25

(I-1-a)

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	Q	m	Schmelzpunkt in °C
I-1-a-5	CH ₃	H	5-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---CH---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1	143
I-1-a-6	CH ₃	CH ₃	3,6-(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{---CH---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1	>250
I-1-a-7	CH ₃	H	5-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1	
I-1-a-8	CH ₃	CH ₃	3,6-(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1	

5

Beispiel I-1-b-1

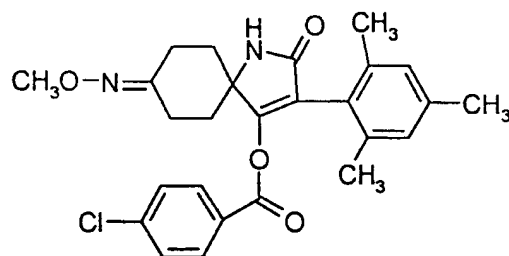
2 g der Verbindung gemäß Beispiel I-1-a-1 werden mit 1,1 ml Triethylamin und 0,75 g iso-Buttersäurechlorid 4 Stunden in 50 ml Essigsäureethylester (Essigester) unter Rückfluß gekocht. Man engt ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel (Laufmittel Hexan:Aceton 7:3).

5 Ausbeute 1,15 g (48 % der Theorie), Fp. 247°C.

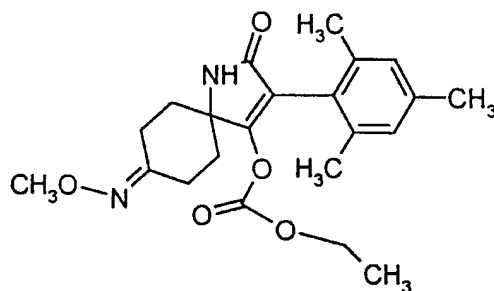
Beispiel I-1-b-2

Analog zu Beispiel I-1-b-1 erhält man die folgende Verbindung vom Fp. 189°C.

10



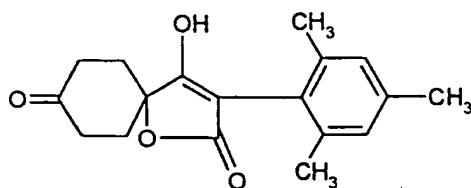
Beispiel I-1-c-1



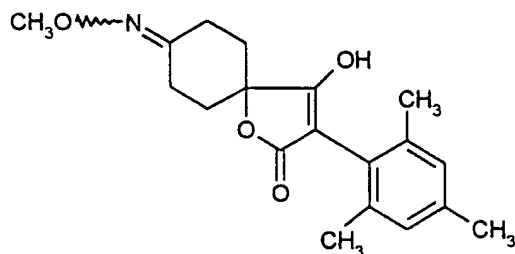
15

In 1,3 g der Verbindung gemäß Beispiel (I-1-a-1) und 0,6 ml Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid tropft man bei 0°C 0,4 ml Chlorameisensäureethylester in 5 ml wasserfreiem Methylenchlorid und rührt noch einen Tag ohne Kühlung. Dann wäscht man zweimal mit 50 ml 0,5 N NaOH, trocknet und engt ein. Ausbeute

20 0,70 g (45 % der Theorie), Fp. 196°C.

Beispiel I-2-a-1

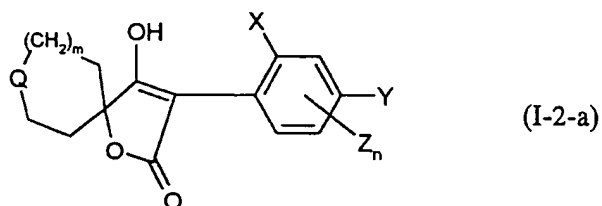
- 5 Zu 11,22 g Kalium-tert.-butylat in 100 ml wasserfreiem DMF tropft man eine Lösung von 34,6 g der Verbindung gemäß Beispiel III-A-1 und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung läßt man das Reaktionsgemisch in 1 l 1N HCl eintropfen, extrahiert mit Methylenchlorid, trocknet und engt ein. Der Rückstand wird mit Essigester an Kieselgel chromatographiert.
- 10 Ausbeute 5,5 g (18 % der Theorie), Fp. 190-195°C.

Beispiel I-2-a-2

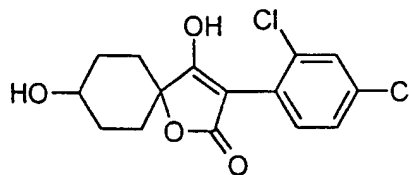
- 15 Zu 6,72 g Kalium-tert.-butylat in 5 ml DMF tropft man bei 0 bis 10°C 15 g der Verbindung gemäß Beispiel III-2 gelöst in 15 ml DMF. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur, engt ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf und säuert unter Eiskühlung mit HCl an. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet.
- 20 Ausbeute 10,9 g (62 % der Theorie), Fp. 74-80°C.

Analog zu den Beispielen I-2-a-1 und I-2-a-2 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel I-2-a

Tabelle 26



Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	Q	m	Schmp. in °C
I-2-a-3	CH ₃	Cl	6-Br	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N---OCH}_3 \end{array}$	1	130
I-2-a-4	CH ₃	Br	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N---OCH}_3 \end{array}$	1	147
I-2-a-5	Cl	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N---OCH}_3 \end{array}$	1	192
I-2-a-6	CH ₃	CH ₃	3,6(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N---OCH}_3 \end{array}$	1	88
I-2-a-7	Cl	CH ₃	6-Br	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N---OCH}_3 \end{array}$	1	190
I-2-a-8	Br	CH ₃	6-Br	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N---OCH}_3 \end{array}$	1	138
I-2-a-9	CH ₃	Br	6-Br	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N---OCH}_3 \end{array}$	1	146
I-2-a-10	CH ₃	Cl	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N---OCH}_3 \end{array}$	1	125-127

Beispiel I-2-a-11

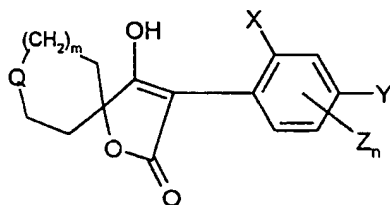
5 Zu 6,5 g Kalium-tert.-butylat in 40 ml DMF (Dimethylformamid) tropft man bei Raumtemperatur 9,3 g der Verbindung gemäß Beispiel (III-C-1), dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch. Man rührt noch einen Tag bei Raumtemperatur, versetzt mit Wasser und extrahiert mit Methylenchlorid. Die wäßrige Phase wird mit HCl angesäuert (pH 2-3) und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird eingengt. Ausbeute 3,40 g (68 % der Theorie). Fp. 272°C.

10

Nach den zuvor angegebenen Methoden werden auch die in der folgenden Tabelle 27 aufgeführten Stoffe der Formel (I-2-a) hergestellt.

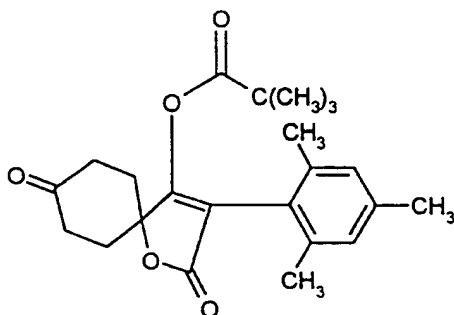
Tabelle 27

15



(I-2-a)

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	Q	m	Schmp. in °C
I-2-a-12	CH ₃	H	5-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N---OCH}_3 \end{array}$	1	178-180
I-2-a-13	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N---OCH}_3 \end{array}$	1	185-187
I-2-a-14	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N---OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	1	182-185
I-2-a-15	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N---O---CH}_2\text{---CH=CH}_2 \end{array}$	1	164-168
I-2-a-16	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N---O---C(CH}_3)_3 \end{array}$	1	212
I-2-a-17	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1	Öl

Beispiel I-2-b-1

5

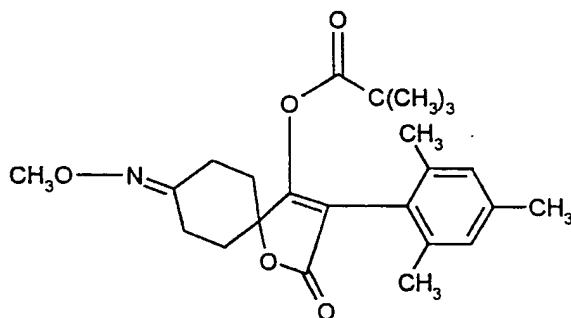
Zu 3,00 g der Verbindung gemäß Beispiel I-2-a-1 und 1,52 ml Triethylamin in 40 ml Methylenchlorid tropft man bei 0 bis 10°C 1,24 g Pivaloylchlorid gelöst in 10 ml Methylenchlorid und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird nacheinander mit 10 %iger Citronensäurelösung, NaHCO₃-Lösung und NaCl-

10

Lösung gewaschen, getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird mit dem Laufmittel Cyclohexan:Essigester 3:1 an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute 1,79 g (47 % der Theorie), Fp. 133-136°C.

5 Beispiel I-2-b-2



10 In 15 ml Methanol werden 0,96 g der Verbindung gemäß Beispiel I-2-b-1, 0,25 g O-Methylhydroxylaminhydrochlorid und 1 g Molsieb 3 Å 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Molsieb wird abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand zwischen Wasser und Methylenchlorid verteilt, die organische Phase getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Cyclohexan:Essigester 5:1 chromatographiert.

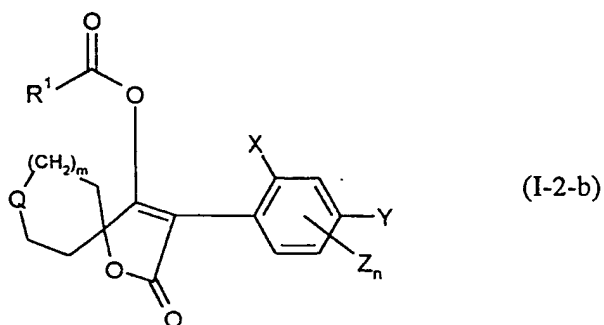
Ausbeute 0,39 g (39 % der Theorie), Fp. 115-127°C.

15

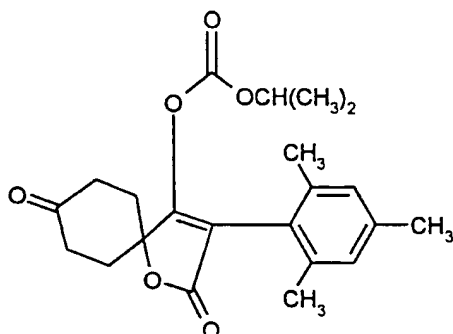
Analog zu den Beispielen I-2-b-1 und I-2-b-2 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel I-2-b

Tabelle 28

20



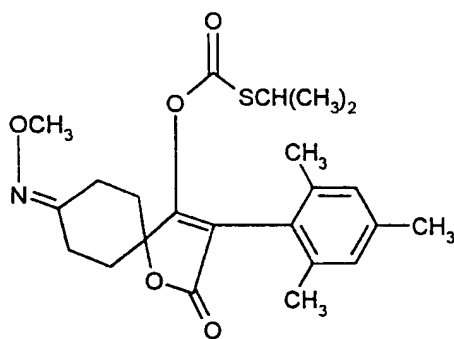
Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	Q	m	R ¹	Schmp. in °C
I-2-b-3	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{N}-\text{OCH}_3 \end{array}$	1	Cl-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	Öl
I-2-b-4	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{N}-\text{OCH}_3 \end{array}$	1	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	halb- kristallin
I-2-b-5	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{N}-\text{OCH}_3 \end{array}$	1	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Öl
I-2-b-6	Br	Cl	6-CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{N}-\text{OCH}_3 \end{array}$	1	i-C ₃ H ₇ -	Öl
I-2-b-7	Cl	Br	6-CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{N}-\text{OCH}_3 \end{array}$	1	i-C ₃ H ₇ -	Öl
I-2-b-8	Cl	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{N}-\text{OCH}_3 \end{array}$	1	i-C ₃ H ₇ -	134-135
I-2-b-9	CH ₃	CH ₃	3,6(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{N}-\text{OCH}_3 \end{array}$	1	i-C ₃ H ₇ -	Öl
I-2-b-10	Cl	CH ₃	6-Br	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{N}-\text{OCH}_3 \end{array}$	1	i-C ₃ H ₇ -	130-131
I-2-b-11	Br	CH ₃	6-Br	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{N}-\text{OCH}_3 \end{array}$	1	i-C ₃ H ₇ -	124-125
I-2-b-12	CH ₃	Br	6-Br	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{N}-\text{OCH}_3 \end{array}$	1	i-C ₃ H ₇ -	98-100
I-2-b-13	CH ₃	Cl	6-CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{N}-\text{OCH}_3 \end{array}$	1	i-C ₃ H ₇ -	Öl
I-2-b-14	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-CO-	1	CH ₃ -	209-210
I-2-b-15	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{N}-\text{OH} \end{array}$	1	t-C ₄ H ₉	
I-2-b-16	CH ₃	H	5-CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{N}-\text{OCH}_3 \end{array}$	1	i-C ₃ H ₇ -	Öl
I-2-b-17	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{N}-\text{OCH}_3 \end{array}$	1	i-C ₃ H ₇ -	Öl

Beispiel I-2-c-1

- 5 Analog zu Beispiel I-2-b-1 erhält man bei Verwendung von Chlorameisensäureisopropylester anstelle von Pivaloylchlorid die oben gezeigte Verbindung in einer Ausbeute von 46 % der Theorie.

Fp. 140-141°C.

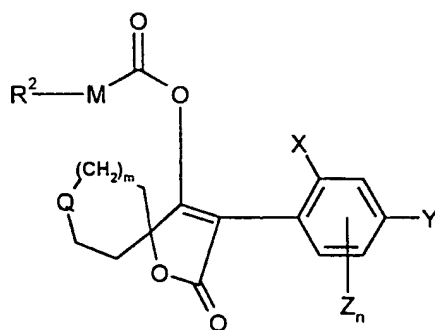
10 **Beispiel I-2-c-2**



- 15 Analog zu Beispiel I-2-b-1 erhält man bei Verwendung von Chlorameisensäureisopropylthiolester anstelle von Pivaloylchlorid die oben gezeigte Verbindung in einer Ausbeute von 1,3 g als Öl.

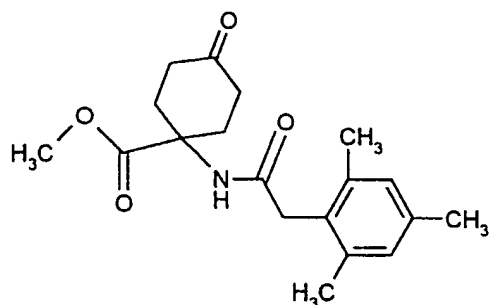
Analog zu den Beispielen I-2-c-1 und I-2-c-2 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel I-2-c

Tabelle 29

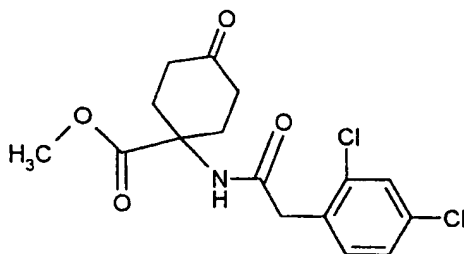


(I-2-c)

Bsp.Nr.	X	Y	Z _n	Q	m	M	R ²	Schmp. in °C
I-2-c-3	Br	Cl	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N-OCH}_3 \end{array}$	1	O	i-C ₄ H ₉ -	Öl
I-2-c-4	Cl	Br	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N-OCH}_3 \end{array}$	1	O	i-C ₄ H ₉ -	Öl
I-2-c-5	Cl	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N-OCH}_3 \end{array}$	1	O	i-C ₄ H ₉ -	Öl
I-2-c-6	CH ₃	CH ₃	3,6-(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N-OCH}_3 \end{array}$	1	O	i-C ₄ H ₉ -	Öl
I-2-c-7	CH ₃	Br	6-Br	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N-OCH}_3 \end{array}$	1	O	i-C ₄ H ₉ -	98-100
I-2-c-8	CH ₃	Cl	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N-OCH}_3 \end{array}$	1	O	i-C ₄ H ₉ -	Öl
I-2-c-9	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-CO-	1	O	CH ₃ -	153-154

Beispiel II-B-1

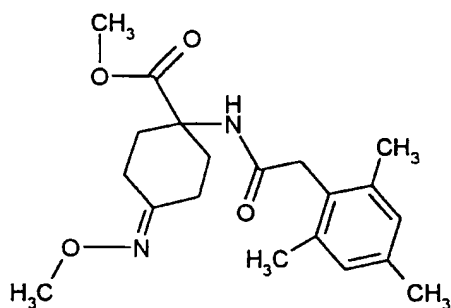
- 5 Zu 75 g konzentrierter Schwefelsäure tropft man bei einer Innentemperatur von 30 bis 40°C eine Suspension von 50 g der Verbindung gemäß Beispiel XX-C-1 und rührt noch 2 Stunden bei dieser Temperatur. Dann tropft man 110 ml Methanol so zu, daß sich eine Innentemperatur von 40°C einstellt. Anschließend rührt man noch 6 Stunden bei 40 bis 70°C. Man gießt auf 600 g Eis, versetzt mit wäßriger NaHCO₃-Lösung und
- 10 extrahiert mit Methylenchlorid.
- Ausbeute 40 g (74 % der Theorie), Fp. 136-137°C.

Beispiel II-B-2

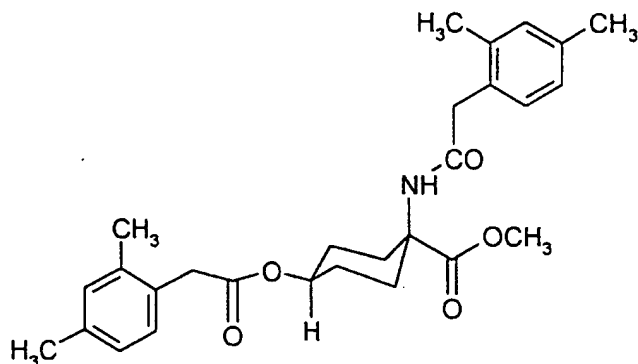
15

Analog zu Beispiel II-B-1 erhält man aus 69 g der Verbindung gemäß Beispiel XX-B-1 11,7 g (15 % der Theorie) der oben gezeigten Verbindung.

Fp. 118-120°C.

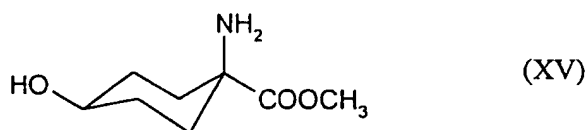
Beispiel II-C-1

- 5 20 g der Verbindung gemäß Beispiel II-B-1 in 50 ml Pyridin werden bei Raumtemperatur mit 4,2 g O-Methylhydroxylaminhydrochlorid versetzt und 4 Stunden bei 50°C gerührt. Man engt im Vakuum ein, versetzt den Rückstand mit ca. 50 ml Wasser und extrahiert 3 mal mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid:Essigester 5:3
- 10 an Kieselgel chromatographiert.
- Ausbeute 19,9 g (99 % der Theorie), Fp. 158-160°C.

Beispiel II-E-1

15

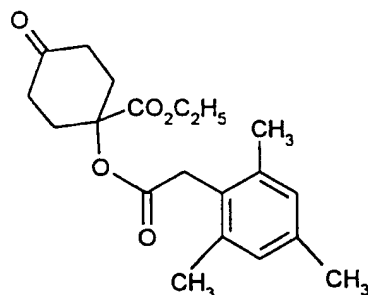
32 g der Verbindung der Formel (XV)



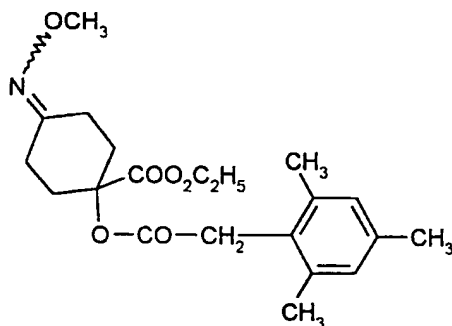
und 57 ml Triethylamin in 200 ml Tetrahydrofuran werden bei -10 bis 0°C mit 34 g 2,4-Dimethylphenylelessigsäurechlorid versetzt und noch einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Man saugt ab und engt das Filtrat ein. Der Rückstand wird
5 an Kieselgel chromatografiert. Ausbeute 5,3 g.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 2,19-2,25 (4s, 12H, Ar CH_3), 4,63-4,69, 4,82-4,86 (m, 1H, CO-O-CH), 6,9-7,06 (m, 6H, Ar-H)

10 **Beispiel III-1**



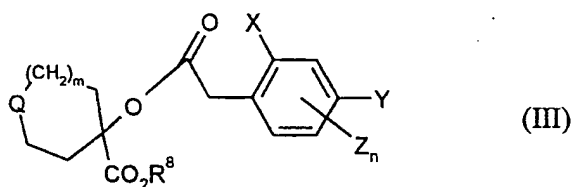
Zu 27,90 g 1-Hydroxy-4-oxo-cyclohexancarbonsäureethylester in 150 ml Toluol gibt
15 man 29,55 g 2,4,6-Trimethylphenylelessigsäurechlorid und erhitzt über Nacht unter Rückfluß. Dann wird im Vakuum eingeeengt und das Rohprodukt ohne weitere Reinigung in die Cyclokondensationsreaktion eingesetzt.
Ausbeute 42,9 g (82 % der Theorie), Öl.

Beispiel III-2

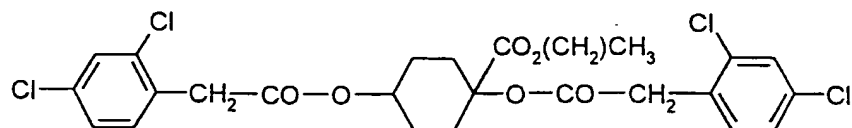
- 5 Zu 10 g der Verbindung gemäß Beispiel XXI-3 und 5,6 g Triethylamin in 100 ml Methylenchlorid tropft man bei 0 bis 10°C 9,14 g 2,4,6-Trimethylphenylessigsäurechlorid und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Dann wäscht man mit Wasser, trocknet die organische Phase und engt sie ein.
Ausbeute 15,14 g, Öl.

Analog zu den Beispielen III-1 und III-2 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel III

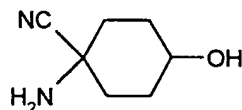
Tabelle 30



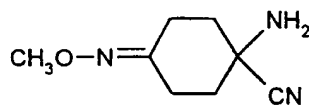
Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	Q	m	R ⁸	Schmp. in °C
III-3	CH ₃	Cl	6-Br	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N-OCH}_3 \end{array}$	1	C ₂ H ₅	Öl
III-4	CH ₃	Br	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N-OCH}_3 \end{array}$	1	C ₂ H ₅	Öl
III-5	Cl	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N-OCH}_3 \end{array}$	1	C ₂ H ₅	Öl
III-6	CH ₃	CH ₃	3,6-(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N-OCH}_3 \end{array}$	1	C ₂ H ₅	Öl
III-7	Cl	CH ₃	6-Br	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N-OCH}_3 \end{array}$	1	C ₂ H ₅	Öl
III-8	Br	CH ₃	6-Br	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N-OCH}_3 \end{array}$	1	C ₂ H ₅	Öl
III-9	CH ₃	Br	6-Br	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N-OCH}_3 \end{array}$	1	C ₂ H ₅	Öl
III-10	CH ₃	Cl	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{N-OCH}_3 \end{array}$	1	C ₂ H ₅	Öl

Beispiel III-C-1

- 5 11 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXI-2) in 200 ml Toluol werden bei Raumtemperatur mit 40 g 2,4-Dichlorphenylessigsäurechlorid (3,5 eq.) versetzt und einen Tag unter Rückfluß erhitzt. Es wird eingeeengt und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester 2/1 chromatografiert. Fp. 57°C.

10 **Beispiel XIX-1**

- 15 Zum Gemisch von 414,2 g 25 %iger Ammoniaklösung, 139,6 g Ammoniumchlorid, 127,9 g Natriumcyanid und 392 ml Wasser tropft man bei Raumtemperatur 248,3 g 4-Hydroxycyclohexanon und rührt über Nacht bei 45°C. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet.
Ausbeute 197 g (64 % der Theorie), Fp. 130°C.

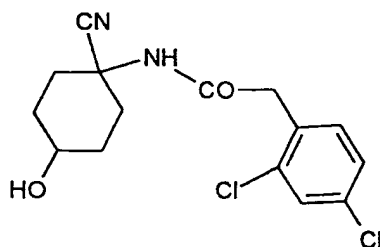
20 **Beispiel XIX-2**

- 25 Zum Gemisch aus 48,5 g 25 %ige Ammoniaklösung, 16,4 g Ammoniumchlorid, 15,0 g Natriumcyanid in 46 ml Wasser tropft man bei Raumtemperatur 36,0 g der Verbindung gemäß Beispiel XXV-1 und rührt über Nacht bei 38°C. Nach Extraktion

und Methylenchlorid und üblicher Aufarbeitung erhält man 33,8 g (79 % der Theorie) der oben gezeigten Verbindung als Öl.

Beispiel XX-A-1

5

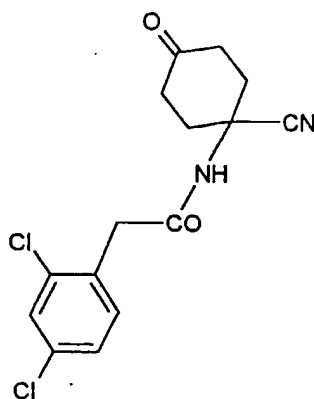


10 Zu 49 g 1-Cyano-4-hydroxycyclohexylamin gemäß Beispiel XIX-1 und 49 ml Triethylamin in 500 ml THF gibt man bei -20°C 79 g 2,4-Dichlorphenylessigsäurechlorid in 50 ml THF. Man rührt 1 Tag bei Raumtemperatur, extrahiert mit 1 l 0,5N HCl, trocknet die organische Phase und engt sie ein.

Ausbeute 70 g (61 % der Theorie), Fp. 148-150°C.

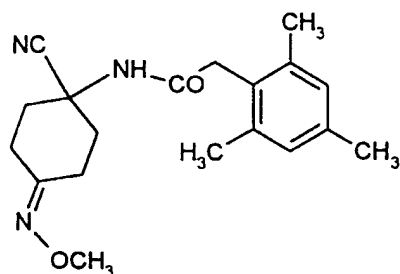
Beispiel XX-B-1

15



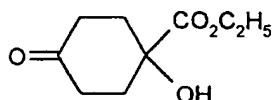
70 g der Verbindung gemäß Beispiel XX-A-1 werden analog zu Beispiel XXV-1 oxidiert.

20 Ausbeute 69,0 g (99 % der Theorie), Fp. 76-78°C.

Beispiel XX-C-1

Zu 33 g der Verbindung gemäß Beispiel XIX-1 und 32 ml Triethylamin in 100 ml THF (Tetrahydrofuran) gibt man bei etwa 0°C 40 g 2,4,6-Trimethylphenylessigsäurechlorid in 50 ml THF und rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit 1 l 1N NaOH geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und eingedampft.

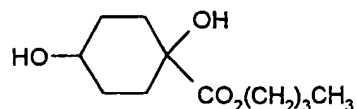
Ausbeute 52 g (79 % der Theorie), Fp. 224°C.

Beispiel XXI-1

Zu 102,0 g Cyclohexandion-1,4-monoethylenglykol (käuflich) und 0,6 ml Triethylamin in 102 ml Ethanol tropft man bei Raumtemperatur 28,7 ml Blausäure und rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur. Man versetzt mit 229 ml Ethanol, sättigt bei 0 bis 5°C mit HCl-Gas und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Dann wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand in 980 ml Wasser über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Man extrahiert mit Methylenchlorid, wäscht die organische Phase mit gesättigter K₂CO₃-Lösung, trocknet und dampft ein.

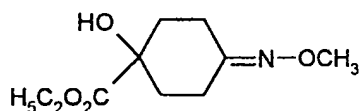
Ausbeute 68,3 g (50 % der Theorie), Öl.

Beispiel XXI-2

Ca. 1 kg der Verbindung gemäß Beispiel XXX-1 in 5 l n-Butanol wird bei -20 bis 0°C
 5 und HCl-Gas gesättigt. Man rührt ca. 3 Stunden bei 0°C, dann ohne Kühlung über Nacht.

Man engt im Vakuum ein, versetzt den Rückstand mit ca. 5 l Wasser und rührt 1
 Stunde bei Raumtemperatur. Man extrahiert mit 2,5 l Methylenchlorid, trocknet und
 10 engt ein.

Ausbeute 1376 g (81 % der Theorie), gelbes Öl.

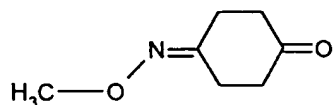
Beispiel XXI-3

15

1,86 g der Verbindung gemäß Beispiel XXI-1 und 0,88 g O-Methylhydroxylamin-
 hydrochlorid in 20 ml Pyridin werden über Nacht bei 50°C gerührt. Man engt im
 Vakuum ein, nimmt den Rückstand in Wasser und Methylenchlorid auf, wäscht mit
 10 %iger Citronensäure, trocknet die organische Phase und engt ein.

20

Ausbeute 1,7 g, Öl.

Beispiel XXV-1

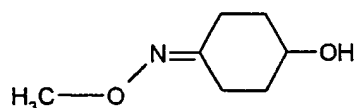
25

In 300 ml Methylenchlorid legt man bei -70°C 11 ml Oxalylchlorid vor. Man gibt 10
 ml DMSO (Dimethylsulfoxid) zu und rührt 3 Minuten bei -35°C. Man kühlt wieder
 auf -70°C und gibt innerhalb 1 Stunde 150 g der Verbindung gemäß Beispiel XXVI-1

als 10 %ige Lösung in Methylenchlorid zu. Man rührt noch 15 Minuten bei -35°C , gibt dann 130 ml Triethylamin zu und rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur. Dann versetzt man vorsichtig mit Wasser, extrahiert mit Methylenchlorid und filtriert über Kieselgel.

5 Ausbeute 7,9 g (56 % der Theorie), Öl.

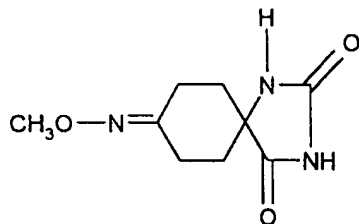
Beispiel XXVI-1



10 Bei Raumtemperatur versetzt man 5,7 g 4-Hydroxycyclohexanon in 50 ml Pyridin mit 4,2 g O-Methylhydroxylaminhydrochlorid und rührt 4 Stunden bei 50°C . Man engt im Vakuum ein, nimmt den Rückstand in ca. 50 ml Wasser auf und extrahiert 3 mal mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und eingengt.

15 Ausbeute 6,9 g (96 % der Theorie), Öl.

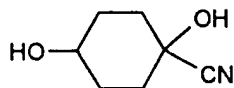
Beispiel XXVII-1



20 Zu 446,4 g Ammoniumcarbonat und 98,0 g Natriumcyanid in 1600 ml Wasser gibt man eine Lösung von 70,5 g der Verbindung gemäß Beispiel XXV-1 in 1600 ml Ethanol und rührt 10 Stunden bei 60°C . Dann kühlt man auf 5°C und saugt den Niederschlag ab.

Ausbeute 156,7 g (74 % der Theorie), Fp. $>250^{\circ}\text{C}$.

25

Beispiel XXX-1

5 Zu 1004,4 g 4-Hydroxycyclohexanon und 3,70 ml Triethylamin tropft man bei Raumtemperatur innerhalb von ca. 45 Minuten 249,5 g Blausäure und rührt ca. 1 Stunde bei 65°C.

10 Man stabilisiert mit 0,6 ml 85 %iger o-Phosphorsäure und trocknet im Wasserstrahlvakuum. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung in die Verbindungen der Formel (XXI) überführt.

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5 **Myzus-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in Prozent bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.

25 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß der Herstellungsbeispiele I-2-b-2, I-2-c-2, I-2-b-3, I-2-b-4, I-2-a-8, I-2-a-9, I-2-b-8, I-2-c-5, I-2-b-9, I-2-c-6, I-2-b-10, I-2-b-11, I-2-b-12, I-2-c-7, I-1-a-1 und I-1-b-1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von jeweils 100 % nach 6 Tagen.

Beispiel B**Nephotettix-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen
10 Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven der Grünen Reiszikade
15 (*Nephotettix cincticeps*) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.
20

In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen I-2-a-2, I-2-b-3, I-2-b-4, I-2-b-5, I-2-c-2, I-2-a-5, I-2-a-6, I-2-c-3, I-2-b-7, I-2-c-4, I-2-a-7, I-2-a-9, I-2-b-9, I-2-c-6, I-1-a-1 und I-1-b-1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von jeweils 100 % nach 6 Tagen.
25

Beispiel C**Panonychus-Test**

- 5 Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

15 Ca. 30 cm hohe Pflaumenbäumchen (*Prunus domestica*), die stark von allen Entwicklungsstadien der Obstbaumspeinnmilbe (*Panonychus ulmi*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Speinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Speinnmilben abgetötet wurden.

In diesem Test hatte z.B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel I-2-b-2 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,02 % eine Wirkung von 100 % nach 7 Tagen.

Beispiel D**Phaedon-Larven-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen
10 Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers
15 (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

20

In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen I-2-b-2, I-2-b-3, I-2-c-2, I-2-c-6, I-1-a-1 und I-1-b-1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von jeweils 100 % nach 7 Tagen.

Beispiel E**Spodoptera Frugiperda-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen
10 Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Eulenfalters (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
15

Nach der gewünschten Zeit wird die in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

20 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen I-2-b-2, I-2-b-3, I-2-c-2, I-2-c-5, I-1-a-1 und I-1-b-1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von jeweils 100 % nach 7 Tagen.

Beispiel F**Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)**

- 5 Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen I-2-b-2, I-2-a-2, I-2-b-3, I-2-b-4, I-2-b-5, I-2-c-2, I-2-c-3, I-2-c-5, I-2-b-9, I-2-c-6, I-2-b-10, I-2-b-11 und I-1-b-1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,01 % jeweils eine Wirkung von 100 % nach 7 Tagen.

Beispiel G**Test mit *Boophilus microplus* resistant/SP-resistenter Parkhurst-Stamm**

- 5 Testtiere: adulte gezogene Weibchen
Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst, geringere Konzentrationen werden durch Verdünnen in dem gleichen Lösungsmittel hergestellt.

10

Der Test wird in 5-fach-Bestimmung durchgeführt. 1 µl der Lösungen wird in das Abdomen injiziert, die Tiere in Schalen überführt und in einem klimatisierten Raum aufbewahrt. Die Wirkungskontrolle erfolgt nach 7 Tagen auf Hemmung der Eiablage. Eine Wirkung von 100 % bedeutet, daß keine Zecke Eier gelegt hat.

15

In diesem Test hatten z.B. die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispielen I-1-a-1 und I-1-b-1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 20 µg/Tier jeweils eine Wirkung von 100 %.

Beispiel H**Blowfly-Larven-Test/Entwicklungshemmende Wirkung**

- 5 Testtiere: *Lucilia cuprina*-Larven
Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst, geringere Konzentrationen werden durch Verdünnen mit dest. H₂O hergestellt.

10

Etwa 20 *Lucilia cuprina*-Larven werden in ein Teströhrchen gebracht, welches ca. 1 cm³ Pferdefleisch und 0,5 ml der zu testenden Wirkstoffzubereitung enthält. Nach 24 und 48 Stunden wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung ermittelt. Die Teströhrchen werden in Becher mit Sand-bedecktem Boden überführt. Nach weiteren

15 2 Tagen werden die Teströhrchen entfernt und die Puppen ausgezählt.

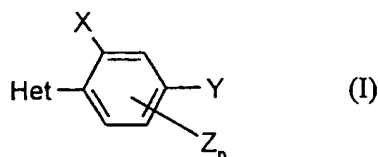
20

Die Wirkung der Wirkstoffzubereitung wird nach der Zahl der geschlüpften Fliegen nach 1,5-facher Entwicklungsdauer einer unbehandelten Kontrolle beurteilt. Dabei bedeutet 100 %, daß keine Fliegen geschlüpft sind; 0 % bedeutet, daß alle Fliegen normal geschlüpft sind.

In diesem Test hatten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen I-2-b-2 und I-1-a-1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 1000 ppm jeweils eine Wirkung von 100 %.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



5

in welcher

X für Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy oder Benzylthio steht,

10

Y für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano steht,

15

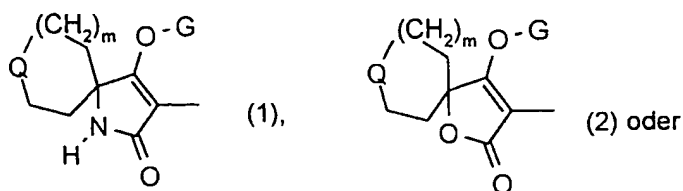
Z für Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano steht,

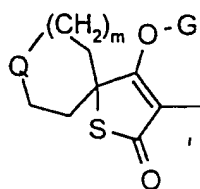
20

n für 0, 1, 2 oder 3 steht,

Het für eine der Gruppen

25

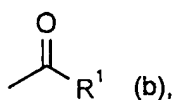




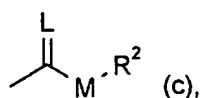
(3) steht,

worin

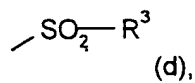
5 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



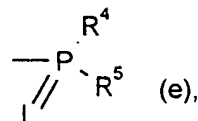
(b),



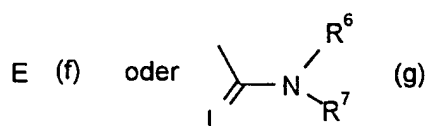
(c),



(d),



(e),



(g)

E (f) oder

steht,

10 worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen sein kann oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

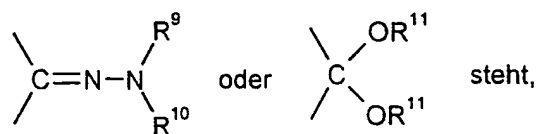
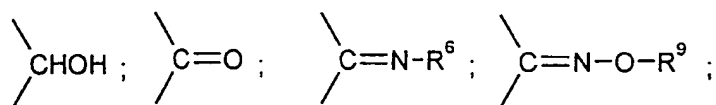
20

R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Di-alkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden Ring stehen,

Q für



R⁹ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder Hetaryl oder für CO-R^{1'}; CO₂-

R^{2'}; SO₂-R^{1'}; CONH₂; CONHR¹¹ oder $\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^{11} \\ \text{R}^{12} \end{array}$ steht,

5 R¹⁰ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R¹¹ für Alkyl oder Alkenyl steht,

R¹² für Alkyl oder Alkenyl steht,

10

m für 0, 1 oder 2 steht,

R^{1'} unabhängig von R¹ für die oben angegebenen Bedeutungen von R¹ steht und

15

R^{2'} unabhängig von R² für die oben angegebenen Bedeutungen von R² steht.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

20

X für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy oder Benzylthio steht,

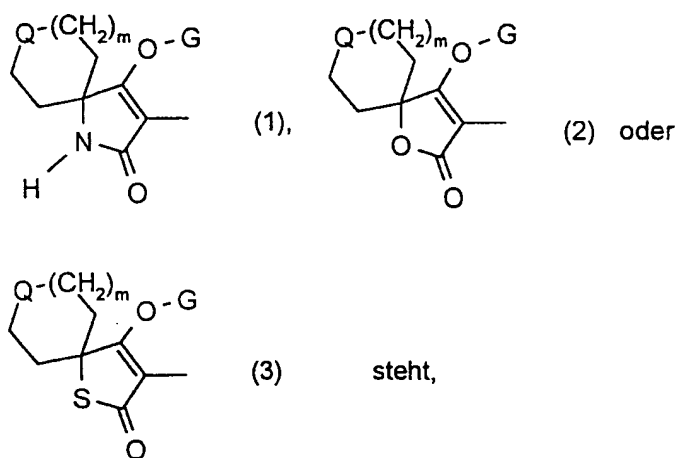
25

Y für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano steht,

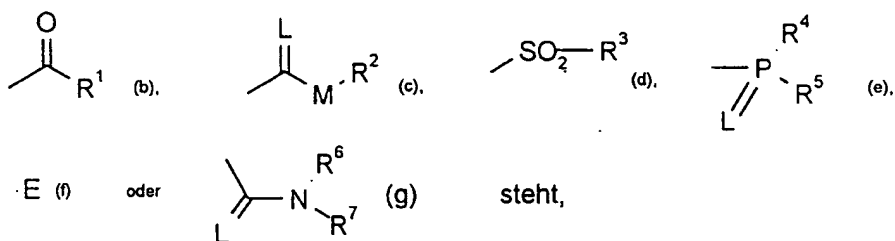
Z für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano steht,

n für 0, 1, 2 oder 3 steht,

Het für eine der Gruppen



G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



worin

5 E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder mehrere (insbesondere höchstens zwei) nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

15

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

20

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

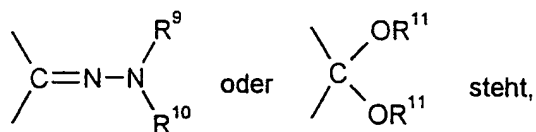
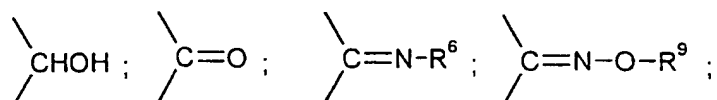
25

- für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl (beispielsweise Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,
- 5 für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder
- für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl steht,
- 10 R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl,
- 15 für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder
- für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- 20 R³ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder
- 25 Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkyl-amino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch
- 30 Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-

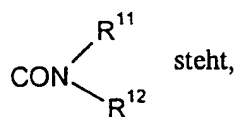
C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

5 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder
10 C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen C₃-C₆-Alkylrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine dem Stickstoffatom nicht direkt benachbarte Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

15 Q für



20 R⁹ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Benzyl oder Hetaryl (beispielsweise Pyridyl, Pyrimidyl oder
25 Thiazolyl), oder für CO-R^{1'}, CO₂R^{2'}, SO₂R^{1'}, CONH₂, CONHR¹¹ oder



R^{10} für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht,

5 R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_3 - C_6 -Alkenyl stehen,

m für 0 oder 1 steht,

10 $\text{R}^{1'}$ unabhängig von R^1 für die oben für R^1 als bevorzugt genannten Bedeutungen steht und

$\text{R}^{2'}$ unabhängig von R^2 für die oben für R^2 als bevorzugt genannten Bedeutungen steht.

15

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

X für Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano steht,

20

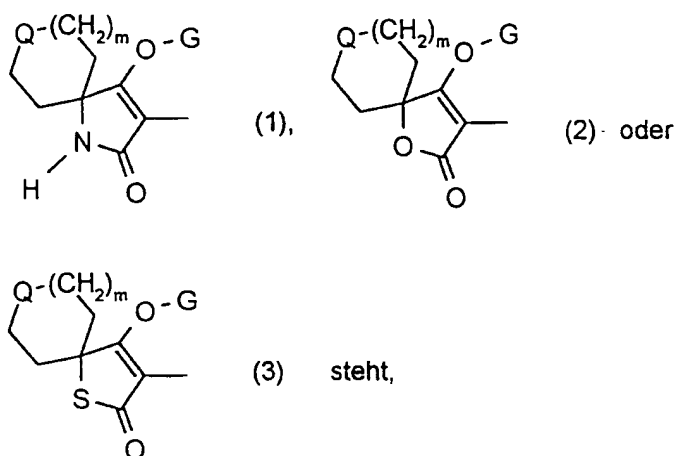
Y für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano steht,

25 Z für Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano steht,

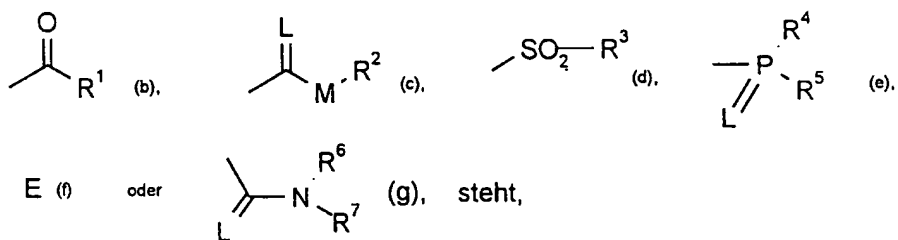
n für 0, 1 oder 2 steht,

Het für eine der Gruppen

30



G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



5

worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

10

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl,

5 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder

10 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl steht,

15 R² für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

20 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

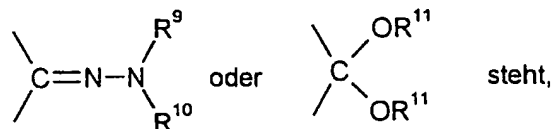
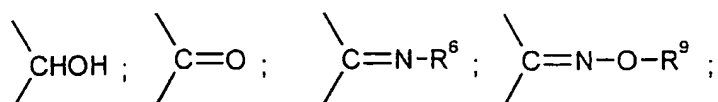
25 R³ für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht

30 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-

Alkenylthio oder C₃-C₆-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

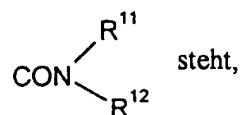
R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen (insbesondere Fluor oder Chlor) substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen C₃-C₆-Alkylrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine dem Stickstoffatom nicht direkt benachbarte Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

Q für



R⁹ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für C₃-C₇-Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor Chlor, Brom, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder

Cyano substituiertes Phenyl oder Benzyl, Pyrimidyl oder Thiazolyl oder für CO-R^1 , CO_2R^2 , SO_2R^1 , CONH_2 , CONHR^{11} oder



5 R^{10} für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl steht,

R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und für C_1 - C_4 -Alkyl stehen,

m für 1 steht,

10

$\text{R}^{1'}$ unabhängig von R^1 für die oben für R^1 als besonders bevorzugt genannten Bedeutungen steht und

15 $\text{R}^{2'}$ unabhängig von R^2 für die oben für R^2 als besonders bevorzugt genannten Bedeutungen steht.

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

20

X für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano steht,

25

Y für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano steht,

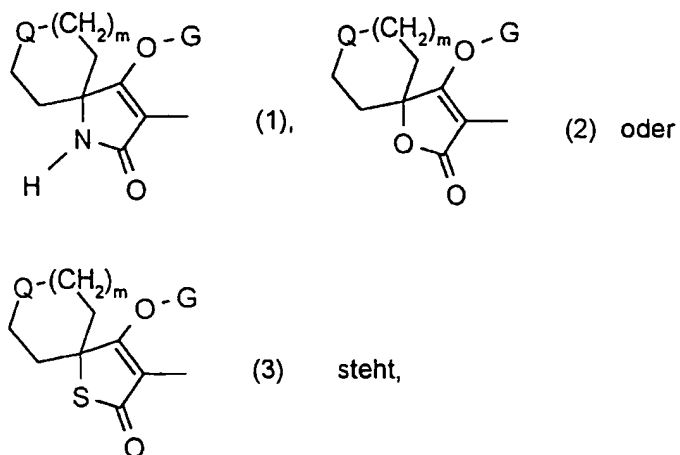
30

Z für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano steht,

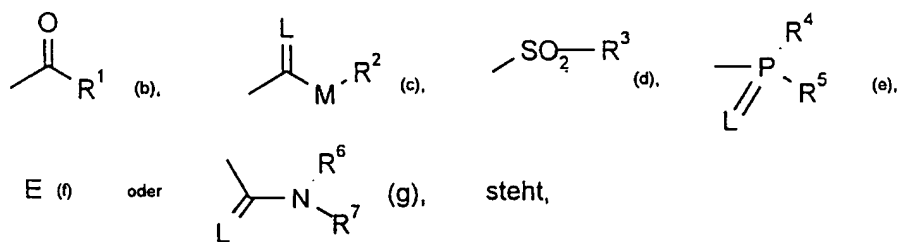
n für 0, 1 oder 2 steht,

Het für eine der Gruppen

5



G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



10

worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

15

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, tert.-Butyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,

5

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

10

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl steht,

15

R² für C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

20

für gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

25

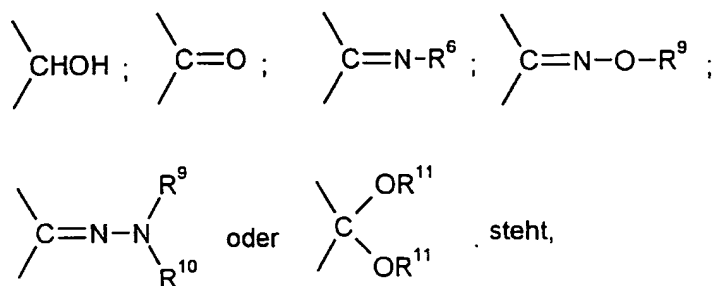
R³ für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

30

R^4 und R^5 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)amino oder C_1 - C_4 -Alkylthio oder für
 5 jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Fluoralkoxy, C_1 - C_2 -Alkylthio, C_1 - C_2 -Fluoral-
 kylthio oder C_1 - C_3 -Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

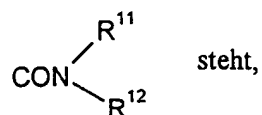
R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegeben-
 10 nenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -
 Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_4 -Alkenyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 -
 C_4 -alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Tri-
 fluormethyl, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, für gegeben-
 15 nenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -
 Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Benzyl oder zu-
 sammen für einen C_5 - C_6 -Alkylrest stehen, in welchem gegeben-
 nenfalls eine dem Stickstoffatom nicht direkt benachbarte Me-
 thylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

20 Q für



25 R^9 für Wasserstoff, für C_1 - C_4 -Alkyl, für C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder für
 jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl,

n-Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder Benzyl oder für CO-R^1 , CO_2R^2 , SO_2R^1 , CONH_2 , CONHR^{11} oder



5

R^{10} für Wasserstoff oder Methyl steht,

R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und für Methyl oder Ethyl stehen,

10

m für 1 steht,

$\text{R}^{1'}$ unabhängig von R^1 für die oben für R^1 als ganz besonders bevorzugt genannten Bedeutungen steht und

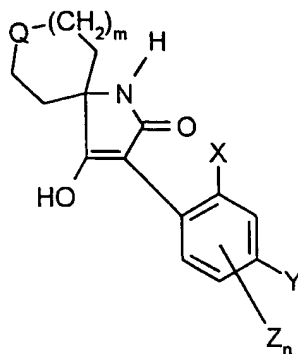
15

$\text{R}^{2'}$ unabhängig von R^2 für die oben für R^2 als ganz besonders bevorzugt genannten Bedeutungen steht.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Erhalt von Verbindungen

20

(A) der Formel (I-1-a)

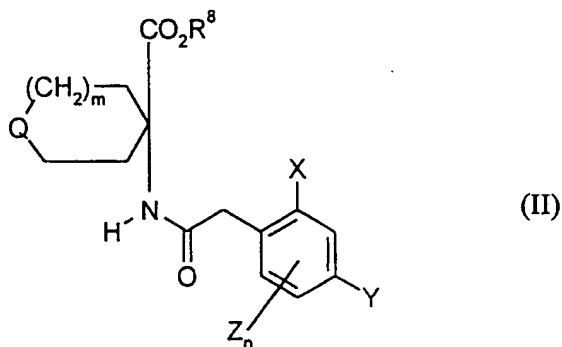


(I-1-a)

in welcher

Q, X, Y, Z, m und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

5 Verbindungen der Formel (II)



in welcher

10 Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

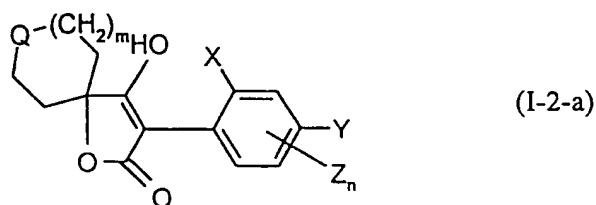
R⁸ für Alkyl steht,

15

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(B) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (I-2-a)

20

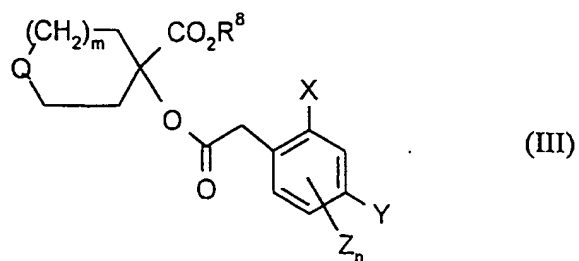


in welcher

Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

Verbindungen der Formel (III)



in welcher

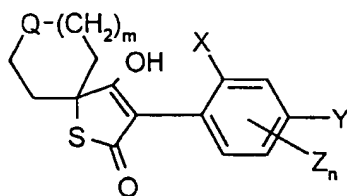
10

Q, X, Y, Z, m, n und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base
intramolekular kondensiert,

15

(C) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (I-3-a)

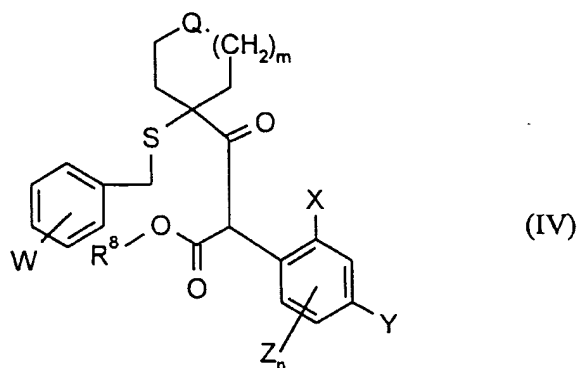


in welcher

20

Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Verbindungen der Formel (IV)



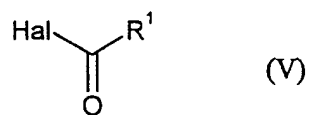
in welcher

Q, X, Y, Z, m, n und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben
und

W für Wasserstoff, Halogen, Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure
intramolekular cyclisiert und gegebenenfalls anschließend die so erhaltenen Verbindungen der Formeln (I-1-a), (I-2-a) und (I-3-a) jeweils

(D α) mit Säurechloriden der Formel (V)



in welcher

R^1 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und

Hal für Halogen steht

oder

(β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (VI)



5 in welcher

R^1 die oben angegebenen Bedeutungen hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegeben-
 10 nenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt; oder

(E) mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der
 Formel (VII)

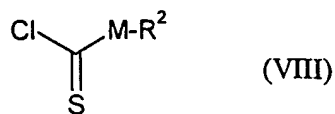


in welcher

R^2 und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegeben-
 nenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt; oder

(F) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäure-
 25 estern der Formel (VIII)



in welcher

30

M und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt; oder

- 5 (G) mit Sulfonsäurechloriden der Formel (IX)



in welcher

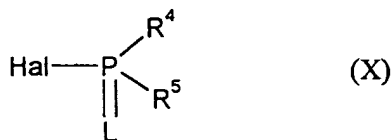
10

R^3 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt; oder

15

- (H) mit Phosphorverbindungen der Formel (X)



in welcher

20

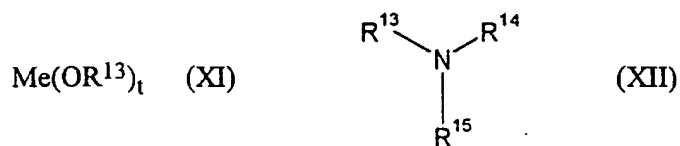
L , R^4 und R^5 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt; oder

- (I) mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XI) oder (XII)



in welchen

5 Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall,

t für 1 oder 2 und

10 R¹³, R¹⁴, R¹⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl
 stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt; oder

15 (Jα) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XIII)

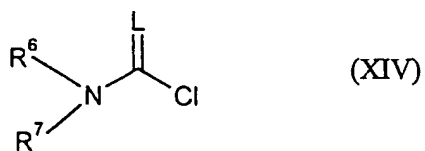


in welcher

20 R⁶ und L die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegeben-
enenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt oder

25 (β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der For-
mel (XIV)

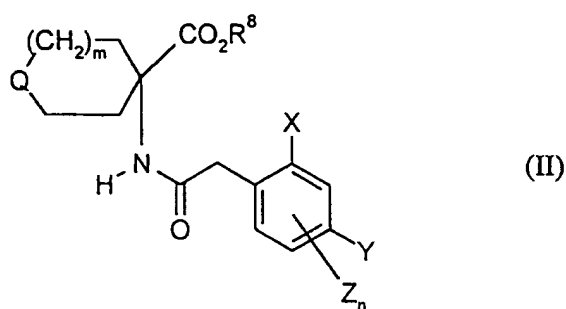


in welcher

5 L, R⁶ und R⁷ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umgesetzt.

10 6. Verbindungen der Formel (II)



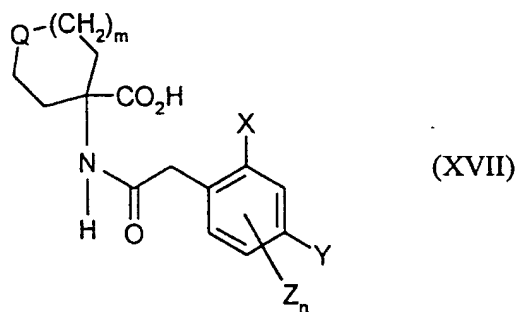
in welcher

15 Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R⁸ für Alkyl steht.

7. Verbindungen der Formel (XVII)

20

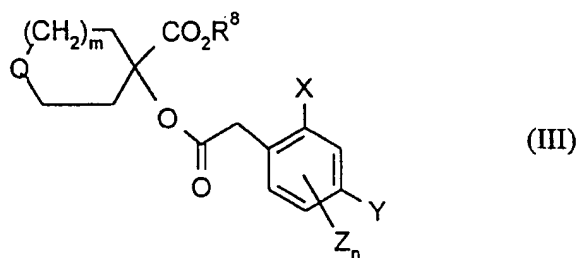


in welcher

Q, m, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

5

8. Verbindungen der Formel (III)



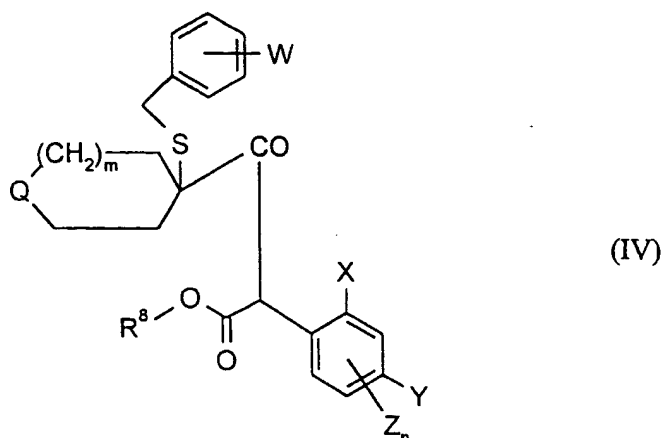
in welcher

Q, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R⁸ für Alkyl steht.

10

15 9. Verbindungen der Formel (IV)



in welcher

Q, W, X, Y, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und

5

R^8 für Alkyl steht.

10

10. Schädlingsbekämpfungsmittel oder herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

11. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen und Unkräutern.

15

12. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen und Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge bzw. Unkräuter und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

20

13. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D209/54 C07D307/94 C07C233/52 C07C69/614 A01N43/12
A01N43/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D C07C A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 44 31 730 A (BAYER AG) 10 August 1995 see claims 1-14 ---	1-13
Y	EP 0 596 298 A (BAYER AG) 11 May 1994 see claims 1-19 ---	1-13
Y	DE 43 37 853 A (BAYER AG) 23 March 1995 see claims 1-11 ---	1-13
Y	WO 96 35664 A (BAYER AG) 14 November 1996 see claims 1-21 ---	1-13
Y	WO 95 26954 A (BAYER AG) 12 October 1995 see claims 1-14 ---	1-13
Y	DE 196 02 524 A (BAYER AG) 2 January 1997 cited in the application see claims 1-18 ---	1-13
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 January 1999

Date of mailing of the international search report

03/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Herz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05809

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DE 196 03 332 A (BAYER AG) 2 January 1997 cited in the application see claims 1-22 -----</p>	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No

PCT/EP 98/05809

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4431730 A	10-08-1995	AU 1157095 A	17-08-1995
		BR 9500475 A	27-02-1996
		CA 2141923 A	10-08-1995
		CN 1110680 A	25-10-1995
		DE 59501802 D	14-05-1998
		EP 0668267 A	23-08-1995
		ES 2114238 T	16-05-1998
		JP 7252222 A	03-10-1995
		US 5622917 A	22-04-1997
		US 5847211 A	08-12-1998
		ZA 9501006 A	11-10-1995
EP 596298 A	11-05-1994	DE 4326909 A	05-05-1994
		AU 675616 B	06-02-1997
		AU 2028595 A	10-08-1995
		AU 666040 B	25-01-1996
		AU 4754093 A	12-05-1994
		BR 9304387 A	10-05-1994
		CA 2109161 A	29-04-1994
		CN 1086213 A	04-05-1994
		CN 1190650 A	19-08-1994
		JP 6263731 A	20-09-1994
		MX 9306450 A	30-06-1994
		US 5462913 A	31-10-1995
		US 5677449 A	14-10-1997
		ZA 9307988 A	03-08-1994
DE 4337853 A	23-03-1995	AU 7159994 A	30-03-1995
		BR 9403768 A	16-05-1995
		CN 1103642 A	14-06-1995
		EP 0647637 A	12-04-1995
		JP 7179450 A	18-07-1995
		US 5610122 A	11-03-1997
		US 5719310 A	17-02-1998
		ZA 9407183 A	11-05-1995
WO 9635664 A	14-11-1996	DE 19545467 A	14-11-1996
		AU 5762696 A	29-11-1996
		CA 2220440 A	14-11-1996
		EP 0825982 A	04-03-1998
WO 9526954 A	12-10-1995	DE 4440594 A	07-12-1995
		AU 2072695 A	23-10-1995
		BR 9507275 A	18-11-1997
		CA 2187015 A	12-10-1995
		CN 1147249 A	09-04-1995
		EP 0754175 A	22-01-1997
		HU 74981 A	28-03-1997
		JP 9511736 T	25-11-1997
		US 5830826 A	03-11-1998
		ZA 9502756 A	21-12-1995
DE 19602524 A	02-01-1997	AU 6304296 A	30-01-1997
		CN 1198154 A	04-11-1998
		WO 9701535 A	16-01-1997
		EP 0837847 A	29-04-1998
DE 19603332 A	02-01-1997	AU 6356196 A	05-02-1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05809

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19603332 A		CA 2225830 A	23-01-1997
		CN 1193960 A	23-09-1998
		WO 9702243 A	23-01-1997
		EP 0835243 A	15-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05809

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D209/54 C07D307/94 C07C233/52 C07C69/614 A01N43/12
A01N43/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D C07C A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 44 31 730 A (BAYER AG) 10. August 1995 siehe Ansprüche 1-14 ---	1-13
Y	EP 0 596 298 A (BAYER AG) 11. Mai 1994 siehe Ansprüche 1-19 ---	1-13
Y	DE 43 37 853 A (BAYER AG) 23. März 1995 siehe Ansprüche 1-11 ---	1-13
Y	WO 96 35664 A (BAYER AG) 14. November 1996 siehe Ansprüche 1-21 ---	1-13
Y	WO 95 26954 A (BAYER AG) 12. Oktober 1995 siehe Ansprüche 1-14 ---	1-13
Y	DE 196 02 524 A (BAYER AG) 2. Januar 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-18 ---	1-13
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Januar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Herz, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. J.ionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05809

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 196 03 332 A (BAYER AG) 2. Januar 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-22 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05809

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4431730 A	10-08-1995	AU 1157095 A	17-08-1995
		BR 9500475 A	27-02-1996
		CA 2141923 A	10-08-1995
		CN 1110680 A	25-10-1995
		DE 59501802 D	14-05-1998
		EP 0668267 A	23-08-1995
		ES 2114238 T	16-05-1998
		JP 7252222 A	03-10-1995
		US 5622917 A	22-04-1997
		US 5847211 A	08-12-1998
		ZA 9501006 A	11-10-1995
EP 596298 A	11-05-1994	DE 4326909 A	05-05-1994
		AU 675616 B	06-02-1997
		AU 2028595 A	10-08-1995
		AU 666040 B	25-01-1996
		AU 4754093 A	12-05-1994
		BR 9304387 A	10-05-1994
		CA 2109161 A	29-04-1994
		CN 1086213 A	04-05-1994
		CN 1190650 A	19-08-1994
		JP 6263731 A	20-09-1994
		MX 9306450 A	30-06-1994
		US 5462913 A	31-10-1995
		US 5677449 A	14-10-1997
		ZA 9307988 A	03-08-1994
DE 4337853 A	23-03-1995	AU 7159994 A	30-03-1995
		BR 9403768 A	16-05-1995
		CN 1103642 A	14-06-1995
		EP 0647637 A	12-04-1995
		JP 7179450 A	18-07-1995
		US 5610122 A	11-03-1997
		US 5719310 A	17-02-1998
		ZA 9407183 A	11-05-1995
WO 9635664 A	14-11-1996	DE 19545467 A	14-11-1996
		AU 5762696 A	29-11-1996
		CA 2220440 A	14-11-1996
		EP 0825982 A	04-03-1998
WO 9526954 A	12-10-1995	DE 4440594 A	07-12-1995
		AU 2072695 A	23-10-1995
		BR 9507275 A	18-11-1997
		CA 2187015 A	12-10-1995
		CN 1147249 A	09-04-1995
		EP 0754175 A	22-01-1997
		HU 74981 A	28-03-1997
		JP 9511736 T	25-11-1997
		US 5830826 A	03-11-1998
		ZA 9502756 A	21-12-1995
DE 19602524 A	02-01-1997	AU 6304296 A	30-01-1997
		CN 1198154 A	04-11-1998
		WO 9701535 A	16-01-1997
		EP 0837847 A	29-04-1998
DE 19603332 A	02-01-1997	AU 6356196 A	05-02-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05809

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19603332 A		CA 2225830 A	23-01-1997
		CN 1193960 A	23-09-1998
		WO 9702243 A	23-01-1997
		EP 0835243 A	15-04-1998
<hr/>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.